

Том 78, Номер 11

ISSN 0044-4537
Ноябрь 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 78 № 11 2004 Ноябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2004 г.
© Редакция "Журнала физической химии" (составитель), 2004 г.

Вниманию читателей
В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 11, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпия растворения фенилаланина в воде
А. В. Бекенева, А. В. Кустов, В. П. Королев 1927
- Термодинамические свойства диеновых углеводородов
И. В. Гарист, В. Н. Емельяненко, З. А. Филиппенко, С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов 1931
- Термодинамические свойства комплексов $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (prtrz = 4-пропил-1,2,4-триазол)
Г. А. Березовский, М. Б. Бушуев, Л. Г. Лавренова 1939
- Термодинамические свойства бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К
Т. А. Быкова, Н. Н. Смирнова, Л. В. Никищенкова, Г. П. Белов, Е. В. Новикова 1944
- Термодинамические свойства метилового, метоксифенилбензоатного и анисового эфиров 11-тетраметилдисилоксиундекановой кислоты в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К
М. В. Рябков, Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко, Е. А. Макеев, Н. И. Бойко, В. П. Шибеев 1950
- Применение кубических уравнений состояния для расчета термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных неидеальных смесей
А. Ермакова, А. В. Головизин, В. И. Аникеев 1955
- Фазовые переходы возможных структурно-динамических состояний раствора вода-биополимер-электролит при вариациях концентрации компонентов
С. П. Рожков 1962

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Окисление фенола на поверхности силикагеля
В. Н. Пак, О. В. Касарицкая, Н. В. Алексеева, Ш. Р. Кун, С. Баджер 1967
- Термоокислительная деструкция лиганда и металлокомплексов тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина
Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин 1972
- Радикально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион
И. А. Опейда, А. И. Помещенко, И. В. Ефимова 1976
- Активные центры цеолита НЦВМ, промотированного оксидами цинка и хрома
А. Г. Дедов, А. С. Локтев, А. Н. Харланов, И. Ю. Карташев, Д. А. Удальцов, И. И. Моисеев 1980

Состояние углеродных отложений, возникающих на Co–Mo/Al ₂ O ₃ -катализаторах в реакции крекинга пропана <i>Я. Грамс, Я. Горальский, Т. Парыйчак</i>	1986
Структурные характеристики и активность промотированных никелевых катализаторов, полученных механохимическим методом <i>Н. В. Холодкова, И. Н. Базанова, В. П. Гостикин, Г. В. Голубкова, М. В. Лукин</i>	1991

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Использование модели NRTL для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных растворов <i>А. М. Толмачев, М. И. Годовикова</i>	1996
Термохимическое изучение комплексообразующих свойств винной кислоты с ионами магния и кальция в водных растворах <i>Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин</i>	2002
Энтальпии растворения бромида тетра- <i>n</i> -бутиламмония в H/D-изотопомерах метанола при 25°C <i>Н. Г. Манин, Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева</i>	2008

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Изучение вынужденной кристаллизации методом молекулярной динамики <i>Д. К. Белащенко, Р. Н. Павлов</i>	2013
Синтез, структура и устойчивость диодбромидов N-замещенных изохинолина <i>Е. О. Лыкова, М. С. Черновьянц, О. Н. Кажева, А. Н. Чехлов, О. А. Дьяченко</i>	2022
Анализ реакции получения и разложения комплекса [(AuPH ₃) ₆ (N ₂) ²⁺ методом функционала плотности <i>Д. А. Пичугина, А. Ф. Шестаков, Н. Е. Кузьменко</i>	2027
Расчет интермедиатов и переходных состояний в реакции глиоксаля с пероксидом водорода, возможные каналы реакции <i>Л. В. Серебренников, Н. А. Уваров</i>	2033
Инфракрасный спектр и структура молекулы 4-гептилокси-4'-цианобифенила <i>С. Н. Зотов, К. В. Березин, В. В. Нечаев</i>	2040
Определение параметров межмолекулярного взаимодействия в газовых гидратах SF ₆ и CCl ₂ F ₂ <i>В. М. Воротынцева, В. М. Мальшев, П. Г. Тарабуров, И. В. Козырев</i>	2048

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле <i>Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев</i>	2052
Хемосорбция ионов M(II) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) желатин-иммобилизованным комплексом Cd ₂ [Fe(CN) ₆] <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	2056
Особенности взаимодействия гидридхлорсиланов с поверхностью кремнезема <i>Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. Г. Гребенюк, В. В. Лобанов</i>	2060
Молекулярно-статистическое моделирование адсорбции бинарной смеси леннард-джонсовских флюидов в графитовой мезопоре квадратного сечения <i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	2064
Адсорбция этилацетата из различных растворителей активными углями <i>Т. О. Рябухова, Н. А. Окишева, М. И. Годовикова, А. М. Толмачев</i>	2071

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Термодинамические параметры сорбции углеводородов дисконематическим жидким кристаллом – 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоатом трифенилена
Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Акопова, А. А. Колесова 2075
- Метод компьютерного моделирования процесса ВЭЖХ с градиентным элюированием компонентов сложных смесей
В. И. Дейнека, С. Е. Савотченко, Г. М. Фофанов, Л. Н. Балятинская 2081
- Способы оценки высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов 2086
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Адсорбция пероксидазы на мезопористом силикате
Л. Ф. Атякшева, Е. Е. Князева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, А. С. Хомич, А. В. Медведько 2088
- Структура и свойства мультислойных полиэлектролитных пленок полицитидиловая кислота–полиаллиламин гидрохлорид
Н. В. Аполонник, З. И. Лудник, В. И. Коробков, М. М. Монтрель, Б. И. Сухоруков, Л. И. Шабарчина 2093
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Растворимость наночастиц галогенидов серебра в обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ
А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов 2098
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Возникновение стабильных концентрационных границ в растворах электролитов
В. П. Трошин, Э. В. Звягина, В. А. Мальвинова 2105
-

ДИСКУССИИ

- Кинетика механоактивации процесса терморазложения конденсированных энергоемких соединений при отсутствии диссипативного нагрева
О. Ф. Шлёнский 2106
-

ХРОНИКА

- Борис Иванович Сухоруков (к 70-летию со дня рождения) 2111
-
-

Information for Readers

In 2005, *The Russian Journal of Physical Chemistry* marks its 75th anniversary

Throughout that year, the journal will publish comprehensive papers by leading scientists containing original results on topical problems of physical chemistry.

Contents

Vol. 78, No. 11, 2004

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Enthalpy of Solution of Phenylalanine in Water
A. V. Bekeneva, A. V. Kustov, and V. P. Korolev 1927
- The Thermodynamic Properties of Diene Hydrocarbons
*I. V. Garist, V. N. Emel'yanenko, Z. A. Filippenko,
S. V. Petrova-Kuminskaya, and G. N. Roganov* 1931
- The Thermodynamic Properties of the $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
and $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Complexes (prtrz = 4-Propyl-1,2,4-triazole)
G. A. Berezovskii, M. B. Bushuev, and L. G. Lavrenova 1939
- The Thermodynamic Properties of Bicyclo[2,2,1]-hepta-2,5-diene from 0 to 350 K
T. A. Bykova, N. N. Smirnova, L. V. Nikishchenkova, G. P. Belov, and E. V. Novikova 1944
- The Thermodynamic Properties of Methyl, Methoxyphenylbenzoate, and Anisic Esters
of 11-Tetramethyldisiloxyundecanoic Acid
*M. V. Ryabkov, B. V. Lebedev, N. N. Smirnova, E. V. Agina,
S. A. Ponomarenko, E. A. Makeev, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev* 1950
- The Use of Cubic Equations of State for Calculating the Thermodynamic and Thermophysical Properties of
Multicomponent Nonideal Mixtures
A. Ermakova, A. V. Golovizin, and V. I. Anikeev 1955
- Phase Transitions between Possible Structure-Dynamic States of Water–Biopolymer–Electrolyte
Solutions Caused by Component Concentration Variations
S. P. Rozhkov 1962

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Oxidation of Phenol on the Surface of Silica Gel
V. N. Pak, O. V. Kasaritskaya, N. V. Alekseeva, Sh. R. Kun, and S. Badzher 1967
- The Thermooxidative Destruction of Tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphin and Its Metallocomplexes
E. V. Balantseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, and A. I. V'yugin 1972
- Radical-Chain Oxidation in the Presence of Supramolecular Systems Containing the Superoxide Anion
I. A. Opeida, A. I. Pomeshchenko, and I. V. Efimova 1976
- Active Centers of NTsVM Zeolite Promoted with Zinc and Chromium Oxides
*A. G. Dedov, A. S. Loktev, A. N. Kharlanov, I. Yu. Kartashev,
D. A. Udal'tsov, and I. I. Moiseev* 1980
- Investigations of the Carbon Deposits That Arise on Co–Mo/Al₂O₃ Catalysts in Propane Cracking
J. Grams, J. Goralski, and T. Paryjczak 1986
- The Structural Characteristics and Activity of Promoted Nickel Catalysts Prepared Mechanochemically
N. V. Kholodkova, I. N. Bazanova, V. P. Gostikin, G. V. Golubkova, and M. V. Lukin 1991

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Use of the NRTL Model for Describing the Concentration Dependences of the Activity Coefficients of Volume and Adsorbed Solution Components
A. M. Tolmachev and M. I. Godovikova 1996
- Thermochemical Study of the Complexing Properties of Tartaric Acid with Magnesium and Calcium Ions in Aqueous Solutions
T. E. Zelenina and O. Yu. Zelenin 2002
- Enthalpies of Solution of Tetra-*n*-Butylammonium Bromide in Methanol H/D-Isotopomers at 25°C
N. G. Manin, E. V. Ivanov, and E. Yu. Lebedeva 2008
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- A Study of Forced Crystallization by the Method of Molecular Dynamics
D. K. Belashchenko and R. N. Pavlov 2013
- The Synthesis, Structure, and Stability of Diiodobromides of *N*-Substituted Isoquinolinium Derivatives
E. O. Lykova, M. S. Chernov'yants, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, and O. A. D'yachenko 2022
- A Density Functional Theory Study of the Preparation and Decomposition of the Complex $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$
D. A. Pichugina, A. F. Shestakov, and N. E. Kuz'menko 2027
- Calculations of Intermediates and Transition States in the Reaction of Glyoxal with Hydrogen Peroxide and Possible Reaction Channels
L. V. Serebrennikov and N. A. Uvarov 2033
- The Infrared Spectrum and Structure of the 4-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl Molecule
S. N. Zotov, K. V. Berezin, and V. V. Nechaev 2040
- The Determination of Intermolecular Interaction Parameters for Gas Hydrates of SF₆ and CCl₂F₂
V. M. Vorotyntsev, V. M. Malyshev, P. G. Taraburov, and I. V. Kozyrev 2048
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Density Profile of a Fluid in a Plane-Parallel Pore with Nonideal Walls in a Gravitational Field
L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko, and V. M. Sysoev 2052
- Chemisorption of M(II) Ions (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) on Gelatin-Immobilized Cd₂[Fe(CN)₆] Complexes
O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva 2056
- Reactions of Alkylchlorosilanes with the Silica Surface
L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, A. G. Grebenyuk, and V. V. Lobanov 2060
- Molecular-Statistical Modeling of the Adsorption of a Binary Mixture of Lennard-Jones Fluids in a Square-Cross-Section Graphite Mesopore
A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya 2064
- Adsorption of Ethyl Acetate by Active Carbons from Various Solvents
T. O. Ryabukhova, N. A. Okisheva, M. I. Godovikova, and A. M. Tolmachev 2071
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- Thermodynamic Parameters of Sorption of Hydrocarbons on the 2,3,6,7,10,11-Hexakis(4-cyclohexylbenzoyloxy)triphenylene Discotic Liquid Crystal
L. A. Onuchak, S. Yu. Kudryashov, O. B. Akopova, and A. A. Kolesova 2075
- Computer Simulation of HPLC with Gradient Elution of the Components of Complex Systems
V. I. Deineka, S. E. Savotchenko, G. M. Fofanov, and L. N. Balyatinskaya 2081
- Methods for Determining the Height Equivalent to a Theoretical Separation Stage for a Chromatographic Column
V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 2086
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Adsorption of Peroxidase on Mesoporous Silicate

*L. F. Atyaksheva, E. E. Knyazeva, O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai,
A. S. Khomich, and A. V. Medved'ko*

2088

Structure and Properties of Multilayer Polyelectrolyte Films Composed
of Polycytidylic Acid and Polyallylamine Hydrochloride

*N. V. Apolonnik, Z. I. Dudnik, V. I. Korobkov, M. M. Montrel',
B. I. Sukhorukov, and L. I. Shabarchina*

2093

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Solubility of Nanoparticles of Silver Halogenides in Triton N-42 and AOT Reverse Micelles

A. I. Bulavchenko, T. Yu. Podlipskaya, and V. G. Torgov

2098

SHORT COMMUNICATIONS

Formation of Stable Concentration Boundaries in Electrolyte Solutions

V. P. Troshin, E. V. Zvyagina, and V. A. Mal'vinova

2105

DISCUSSIONS

Kinetics of the Mechanoactivation of the Thermal Decomposition
of Energy-Rich Condensed Compounds in the Absence of Dissipative Heating

O. F. Shlenskii

2106

CHRONICLE

Boris Ivanovich Sukhorukov (On His 70th Birthday)

2111

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8.11

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДЕ

© 2004 г. А. В. Бекенева*, А. В. Кустов**, В. П. Королев***

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.09.2003 г.

На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты растворения L-фенилаланина в воде при 25 и 40°C в интервале концентраций растворенного вещества 0.003–0.015 моль/кг. Обнаружено, что в пределах погрешности измерения энтальпии растворения не зависят от концентрации аминокислоты. Проведено сопоставление полученных результатов с тепловыми свойствами растворов бромидов аммония и тетраалкиламмония.

Исследование тепловых свойств растворов аминокислот диктуется их уникальной ролью в живой природе [1]. В литературе имеется большое число работ по исследованию кислотно-основных взаимодействий и реакций комплексообразования в растворах аминокислот [2–4], энтальпий растворения, разбавления и смешения [5–11]. Вместе с тем, полученные данные относятся большей частью к алифатическим, неполярным или полярным аминокислотам, в то время как ароматическим аминокислотам уделяется гораздо меньше внимания.

Недавно авторами [11] были опубликованы результаты измерения тепловых эффектов растворения L-фенилаланина в воде при 25°C в интервале концентраций аминокислоты 0.001–0.01 моль/кг, причем было обнаружено, что энтальпии растворения в этом интервале уменьшаются от 14 кДж/моль практически до нуля. Подобная резкая зависимость энтальпии от содержания растворенного вещества в столь узком концентрационном интервале, по-видимому, не наблюдалась в известных нам системах, особенно водных. В некоторой степени близкое поведение обнаруживают анионные σ -аддукты Мейзенгеймера ряда 1,3,5-тринитробензола в диметилсульфоксиде [12]. Однако в этом случае изменение энтальпии растворения в том же концентрационном интервале не превышает 3 кДж/моль, и происходит в результате ассоциации ионов в неводном растворителе [13], имеющем в отличие от воды значительно меньшую величину диэлектрической проницаемости: (46.5 и 78.3 для диметилсульфоксида и воды соответственно [14]).

Следует отметить также, что имеются данные по тепловым эффектам растворения фенилаланина в воде при 25°C. Полученные в [8–10] значения стандартных энтальпий растворения очень сильно отличаются от результатов [11]. Настоящая работа является продолжением систематиче-

ского изучения особенностей сольватации ароматических веществ в воде и водно-органических растворителях [15–19], проводимых в Термохимической лаборатории Института химии растворов РАН и посвящена определению энтальпии растворения L-фенилаланина в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии растворения измеряли на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой с объемом ячейки 75 см³ [18–20]. Нестабильность поддержания температуры в термостате, определенная по изменению сопротивления медного термометра ТКА-4, помещенного в термостат в зоне расположения калориметрической ячейки, не превышала $\pm 5 \times 10^{-4}$ К. Чувствительность схемы измерения составляла $\sim 10^{-3}$ Дж/мм шкалы самописца. Работу калориметра проверяли путем измерения теплот растворения хлорида калия и 1-пропанола в воде. Полученные значения тепловых эффектов растворения при различных концентрациях растворенных веществ приведены в табл. 1. Величину энтальпии растворения 1-пропанола при бесконечном разбавлении ($\Delta_r H^\circ = -10.13 \pm 0.06$ кДж/моль (-10.16 кДж/моль [21]) рассчитывали как среднее значение в ряду экспериментальных теплот растворения. Энтальпии растворения хлорида калия при бесконечном разбавлении $\Delta_r H^\circ = 17.24 \pm 0.05$ кДж/моль (17.22 кДж/моль [22]) рассчитывали в каждом случае, используя теплоты разбавления [22] (Погрешности измерения представлены в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата.) Видно прекрасное согласие полученных в настоящей работе и наиболее надежных литературных данных [21, 22].

L- β -Фенил- α -аланин (C₆H₅CH₂CH(NH₂)COOH, M = 165.20 г/моль) производства Федеративной республики Германия, расфасованный фирмой

Таблица 1. Экспериментальные и стандартные энтальпии растворения 1-пропанола и хлорида калия в воде при 25°C (кДж/моль)

m	$-\Delta_r H^m$	m	$\Delta_r H^m$	$\Delta_r H^\circ$
1-пропанол		KCl		
0.03312	10.12	0.01972	17.59	17.39
0.04170	10.20	0.02018	17.35	17.14
0.04361	10.22	0.02386	17.45	17.22
0.04585	9.99	0.02650	17.57	17.34
0.08172	10.04	0.02662	17.50	17.26
0.06432	10.17	0.03367	17.42	17.17
0.15298	10.15	0.03498	17.45	17.19
		0.04958	17.53	17.24
		0.06392	17.58	17.25

Примечание. Концентрация раствора здесь и далее выражена в единицах моляльности, – моль растворенного вещества на 1 кг воды.

Таблица 2. Исправленные с учетом поправки на теплообмен и побочные процессы значения теплового эффекта отдельного опыта (q , Дж) и энтальпии растворения ($\Delta_r H^m$, кДж/моль) L-фенилаланина в воде при 25 и 40°C

25°C			40°C		
m	q , Дж	$\Delta_r H^m$	m	q , Дж	$\Delta_r H^m$
0.003931	2.309	8.23	0.003665	2.710	10.93
0.004396	2.331	7.83	0.004295	3.154	10.65
0.005634	3.257	8.11	0.004525	3.206	10.68
0.006343	3.238	7.65	0.004816	3.526	10.86
0.006765	4.154	8.40	0.005775	4.390	10.82
0.006966	4.058	7.98	0.006136	4.546	10.69
0.007223	3.606	7.91	0.007061	5.217	10.83
0.008297	4.875	8.16	0.008090	5.967	11.00
0.009912	4.422	7.73	0.009346	2.383	10.83
0.01112	2.919	7.82	0.009570	3.573	11.05
0.010543	5.383	8.05	0.01510	10.226	10.87
0.01273	6.560	8.09			

“ЛАБТЕХ”, ТУ 6-09-4322-78, промывали на стеклянном фильтре безводным ацетоном и высушивали в течение нескольких дней в вакууме при 70°C до постоянной массы. Высушенный образец аминокислоты массой от 0.04 до 0.12 г, взвешенный с точностью до 5×10^{-5} г, помещали в стеклянную ампулу в специальном боксе, осушенном оксидом фосфора (V). Ампулу помещали в герметизированную посредством ртутного затвора калориметрическую ячейку, все детали которой выполнены из титана. Растворитель загружали по массе и предварительно подогревали до темпе-

ратуры опыта с целью уменьшения парового пространства в ячейке и нежелательного увеличения давления в процессе выхода на режим вследствие нагрева. Процесс растворения аминокислоты инициировали путем разрушения ампулы о дно калориметрического стакана.

Ранее [19] нами были измерены тепловые эффекты растворения малорастворимых ароматических веществ (бензола и нитробензола) в воде и ее смесях с диметилформамидом и ацетонитрилом при 25°C. При измерении тепловых эффектов в чистой воде возникли чисто методические затруднения, связанные не только с малой растворимостью ароматических веществ, но и с достаточно длительным процессом растворения, время которого заметно зависело от эффективности перемешивания жидкости в стакане. В случае нитробензола, который тяжелее воды и растворялся “со дна”, направление вращения мешалки (угол наклона лопастей по отношению к дну стакана ~45°, скорость вращения ~350 оборотов в минуту) выбирались таким образом, чтобы нагнетать растворитель в нижнюю часть калориметрического стакана. Для более легкого бензола растворение происходило несколько быстрее, если при вращении мешалки растворитель нагнетался к поверхности. Поскольку L-фенилаланин достаточно мало растворим в воде (~3 г на 100 г растворителя [23]), и, как было установлено, растворяется с поверхности, то направление вращения мешалки при обеих температурах выбирали таким образом, чтобы растворитель нагнетался в верхнюю часть калориметрического стакана. Оказалось, что, хотя растворимость L-фенилаланина в воде по сравнению с бензолом больше в ~15 раз, продолжительность опыта составила также ~20 мин. Поэтому для определения поправки на теплообмен мы использовали метод Реньо–Пфаундлера–Усова [24, 25]. При 40°C скорость растворения аминокислоты заметно возросла, и продолжительность главного периода опыта уменьшилась до 10–12 мин. В этом случае для обработки результатов эксперимента использовался метод Дикинсона [25].

Тепловые эффекты растворения определяли сравнительным методом. Во всех случаях продолжительность и подъем температуры в ходе электрической градуировки подбирали таким образом, чтобы они были максимально близки к наблюдаемым в ходе опыта с целью уменьшения погрешности при определении теплового эффекта растворения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

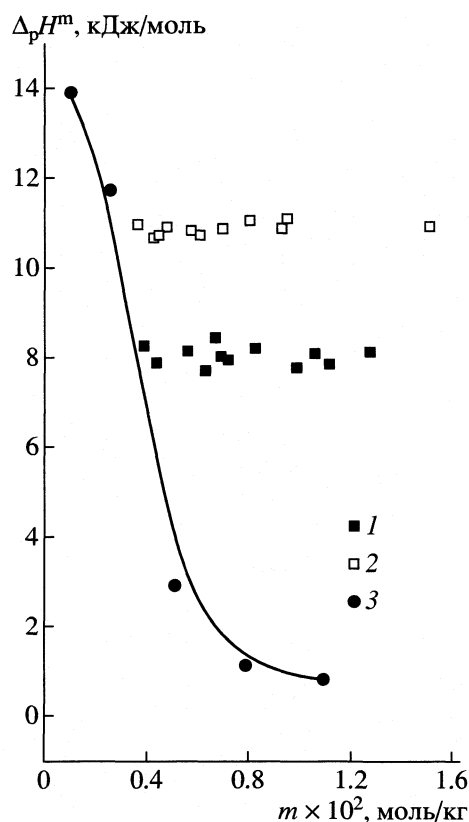
Полученные результаты приведены в табл. 2. При обеих температурах единичные тепловые эффекты отдельного измерения в подавляющем большинстве случаев составляют несколько джо-

улей (изменение температуры в ходе опыта составляет от 0.008 до 0.02 К) и, таким образом, для корректного определения энтальпий растворения аминокислоты необходимо учесть влияние побочных процессов. Наиболее значимы из них в этом случае теплота, выделяющаяся при движении штока и разбивании ампулы, а также теплота испарения растворителя в ее свободный объем. Первые два эффекта экзотермические, а третий – эндотермический и, таким образом, они должны компенсировать друг друга. Степень компенсации, естественно, зависит от жесткости стекла ампулы и величины объема свободного парового пространства. Количественный учет результирующего влияния побочных процессов проводили путем измерения теплового эффекта разбивания пустой запаиванной ампулы приблизительно такого же объема, что и свободное пространство в ампулах, содержащих аминокислоту. Величины поправок оказались отрицательными и составили: -0.04 ± 0.01 и -0.02 ± 0.01 Дж при 25 и 40°C соответственно и учитывались нами при расчете величин энтальпий растворения.

Данные табл. 2 показывают, что в пределах погрешности измерения в исследуемом концентрационном интервале зависимости тепловых эффектов растворения от содержания аминокислоты в растворе не наблюдается. Таким образом, за стандартную величину энтальпии растворения L-фенилаланина в воде, как и в случае бензола и его монофункциональных производных [19] мы принимали среднее значение в ряду интегральных теплот растворения ($\Delta_r H^\circ = 8.00 \pm 0.14$ и 10.85 ± 0.08 кДж/моль при 25 и 40°C соответственно). Видно, что величина при 25°C хорошо согласуется с литературными данными (8.31 ± 0.15 [9], 8.40 [10] и (для D,L-фенилаланина) 7.7 кДж/моль [8]).

Сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных данных с результатами [11] показано на рисунке. Как видно, даже качественного совпадения величин интегральных энтальпий растворения не наблюдается. Более того, полученные в работе [11] энтальпии растворения в области малого содержания аминокислоты расходятся заметно выше наших результатов даже при 40°C. Мы затрудняемся ответить на вопрос о причинах такого расхождения. Более того, авторы [11] точно не указывают, с каким веществом они работают. Судя по формуле, приведенной в [11] это β -фенил- α -аланин, но какой это стереоизомер (L, D или их рацемическая смесь) непонятно. Впрочем, как видно из табл. 2, различие между энтальпиями их растворения в воде невелико. В любом случае подобная зависимость энтальпий растворения от концентрации возникает не по этой причине.

Более вероятно, что это результат выбора типа калориметра, на котором производились изме-



Зависимости энтальпий растворения L-фенилаланина в воде от концентрации аминокислоты при 25 (1) и 40°C (2); линия – сплайн-функция, проведенная по данным (3) работы [11].

рения. К сожалению, в работе [11] не дается четкого описания его работы. Судя по времени протекания процесса (более 2 ч), в [11] использовался качающийся негерметичный микрокалориметр, работающий, как указывается авторами, в адиабатическом режиме. Однако, каким образом и насколько точно поддерживались адиабатические условия в случае длительного теплопоглощения, не указано. Примечательно, что ранее полученные теми же авторами данные по энтальпиям растворения цистеина [26] различаются от приводимого в работе [23] значения в несколько раз.

Представляется важным сравнить температурные изменения энтальпий растворения L-фенилаланина и некоторых типично гидрофильных и гидрофобных веществ [27–32]. Как видно из табл. 3, для преимущественно гидрофобных веществ (бензола и бромида тетрабутиламмония) растворение с увеличением температуры становится более эндотермическим, и как следствие этого, изменение теплоемкости при растворении положительно и велико. В то же время для гидрофильного бромид аммония оно отрицательно. Примечательно, что изменение теплоемкости при растворении L-фенилаланина в воде, оцененное по

Таблица 3. Энтальпии растворения при бесконечном разведении ($\Delta_r H^\circ$, кДж/моль) и изменение теплоемкости (ΔC_p° , Дж/(моль К)) при растворении ряда типично гидрофобных и гидрофильных веществ в воде

Вещество	$\Delta_r H^\circ$ (25°C)	$\Delta_r H^\circ$ (40°C)	ΔC_p°
Бензол	2.21	5.43	214
α -Аланин [28]	9.73	9.92 (32°C)	27
L-Фенилаланин	8.00 ± 0.14	10.85 ± 0.08	189, 188 [28]
NH ₄ Br [29]	16.85 ± 0.03	14.55 ± 0.04	-153
Et ₄ NBr	6.02 [30]	(8.11 ± 0.11)	139
Bu ₄ NBr	-8.59 [30]	(2.67 ± 0.07)	751

Примечание. Для бензола приведены данные [27], значение при 40°C получено интерполяцией. В скобках – результаты нашего расчета из данных [31]. Средние значения изменения теплоемкости в процессе растворения в исследуемом интервале температур определяли из соотношения: $\Delta C_p^\circ = \Delta \Delta_r H^\circ / \Delta T$.

данным настоящей работы, очень близко к результату прямого измерения [28].

Работа поддержана грантами Министерства образования РФ (А 03-2.11-184) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта МАС № 03-03-06582).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lilley T.H. Chemistry and biochemistry of the amino acids. L.: Chap. Hall, 1985. 405 p.
- Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 583.
- Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Волков А.В., Закиров Д.Р. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 227.
- Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 780.
- Межевой И.Н., Давыдова О.И., Парфенюк Е.В., Баделин В.Г. // Тез. докл. XIV Межд. конф. по химической термодинамике. Санкт-Петербург, 2002. С. 168.
- Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Тез. докл. Межд. конф. "Физико-химический анализ жидкофазных систем". Саратов, 2003. С. 67.
- Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 713.
- Rodante F. // Thermochim. Acta. 1989. V. 149. P. 157
- Abu-Hamadlyyah M., Shehabuddln A. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 74.
- Kresheck G.C., Benjamin L. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2476.
- Котова Д.Л., Бейлина Д.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 672.
- Kustov A.V., Alifanova E.N., Lapina O.Yu., Korolev V.P. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. № 1-2. P. 185.
- Алифанова Е.Н., Калниньш К.К., Чудаков П.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 2. С. 300.
- Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: Willey, 1986. 305 p.
- Батов Д.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 5. С. 736.
- Батов Д.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Там же. 2001. Т. 71. № 8. С. 1289.
- Манин Н.Г., Антонова О.А., Кустов А.В., Королев В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2471.
- Кустов А.В., Бекенева А.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 981.
- Kustov A.V., Bekeneva A.V., Antonova O.A., Korolev V.P. // Thermochim. Acta. 2003. V. 398. P. 9.
- Белоусов В.П., Шутин С.Г. // Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 305.
- Hallen D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadso I. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 429.
- Parker V.B. Nat. Std. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Std. (U.S.), 1965. № 2. P. 66.
- Куликов О.В., Лапшев П.В. // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. акад. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. С. 184-253.
- Колесов В.П. Основы термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1996. 205 с.
- Wadso I. // Science Tools. The LKB Instrument J. 1966. V. 13. P. 33.
- Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Перегудов Ю.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2269.
- Hallen D., Nilsson S.-O., Wadso I., // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 529.
- Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
- Кустов А.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 48. № 4.
- Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2170.
- Манин Н.Г., Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 120.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.665.666.24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2004 г. И. В. Гарист, В. Н. Емельяненко, З. А. Филиппенко,
С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов

Могилевский государственный университет продовольствия

Поступила в редакцию 20.10.2003 г.

С использованием расчетов *ab initio* изучено конформационное состояние и по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К для идеально-газового состояния веществ получены величины термодинамических свойств *транс*, *транс*-, *цис*, *транс*- и *цис*, *цис*-гексадиенов-2,4 и 2,5-диметилгексадиена-2,4. Для определения термодинамических свойств диенов различных типов при фиксированных температурах предложена методика, основанная на заместительных процедурах и прямом аддитивном учете 1,4- и 1,5-углерод-углеродных внутримолекулярных взаимодействий. Найдены значения параметров для оценки величин энтропий образования алкадиенов при 298.15 К. Предложена методика определения величин термодинамических характеристик диенов при произвольных температурах в широких интервалах, основанная на аддитивном определении коэффициентов полиномов, описывающих температурные изменения свойств. Получены значения параметров для определения изобарных теплоемкостей, энтропий, приведенных энтальпий и энергий Гиббса сопряженных алкадиенов в газовой фазе; точность воспроизведения данных находится на уровне погрешностей измерительных методик.

К настоящему времени экспериментальными методами получены значения термодинамических свойств лишь для первых представителей ряда алкадиенов. Наиболее полно исследованы диены C₃–C₅ [1–3]. Значения их свойств отнесены к 298.15 К. Свойства веществ с более сложным строением не измерялись.

Для технологических и исследовательских расчетов требуются величины термодинамических характеристик при различных температурах. Однако свойства диенов в широких интервалах температур известны также только для простейших соединений. Они, как правило, получены методами статистической термодинамики по молекулярным и спектральным данным и лишь для некоторых веществ согласованы с экспериментальными величинами [4].

В работах [5–7] исследовано равновесие нескольких реакций изомеризации сопряженных диенов C₅ и C₇ с определением их термодинамических характеристик. Ранее изучена термодинамика перегруппировок ряда алкадиенов C₆ и существенно повышена точность аддитивных расчетов энтальпий образования и энтропий этих соединений при 298.15 К [8, 9]. В связи с этим проблема оценки термодинамических свойств диеновых углеводородов при различных температурах в широких интервалах остается актуальной.

В данной работе по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К получены величины термодинамических свойств трех геометрических изомеров гексадиена-2,4 и 2,5-диметилгексадиена-2,4, разработана инкре-

ментная методика оценки свойств алкадиенов различных типов при фиксированных температурах и предложен способ полуэмпирического определения коэффициентов полиномов, описывающих температурные изменения термодинамических свойств этих соединений в широких интервалах температур.

Определение термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным

Внутреннему вращению вокруг центральной связи =C=C= 1-, 1,4-, 2-, и 2,3-алкилзамещенных дивинила свойственны довольно четкие закономерности в конформационном составе веществ. Многочисленные измерения различными методами свидетельствуют о том, что наиболее энергетически выгодной конформацией таких соединений является плоская *s-транс*-форма. В ее стабилизации существенную роль играет сопряжение двойных связей, удерживающее фрагмент бутадиена-1,3 в плоскости. Вопрос о втором, менее стабильном, конформере таких диенов (плоская *s-цис*- или скошенная форма) широко обсуждается в публикациях, в том числе и для дивинила [10],

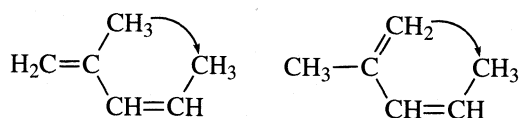


Рис. 1. 1,5-(C,C)-взаимодействия в молекуле *цис*-2-метилпентадиена-1,3.

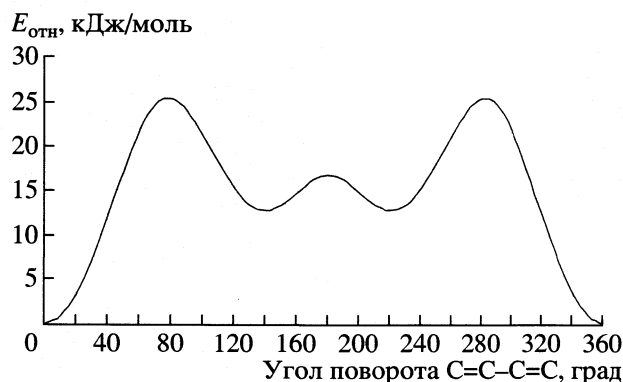


Рис. 2. Кривая потенциальной энергии внутреннего вращения в *транс*, *транс*-гексадиене-2,4; φ – угол поворота C=C–C=C.

причем размер алкильных групп влияет лишь на соотношение наиболее устойчивых конформаций.

Одновременное присутствие углеводородных заместителей в положениях 1 и 3 дивинильного фрагмента в определенных случаях резко изменяет конформационную картину, а также термодинамическую стабильность соединений, что хорошо иллюстрируется данными по равновесию изомеризации диеновых углеводородов [9]. Так, например, *цис*-2-метилпентадиен-1,3 вследствие сильного дестабилизирующего 1,5-С,С-взаимодействия в обеих плоских конформациях, вероятнее всего, реализуется только в виде неплоских поворотных изомеров подобно 2,4-диметилпентадиену-1,3, для которого этот вывод подтвержден исследованиями температурной зависимости колебательных спектров [11, 12] (рис. 1). На непланарность молекул 1,3-замещенных бутадиена-1,3 указывается также в [13, 14]. При этом образование неплоских форм возможно в том случае, когда дестабилизирующий фактор по порядку величины соответствует энергии сопряжения двойных связей в плоских конформациях, что подтверждается оценкой этих эффектов в [9, 14]: 9–12 и 14 кДж моль⁻¹ соответственно. В то же время молекулам типа *транс*-2-метилпентадиена-1,3 удастся избежать термодинамической дестабилизации, и они имеют хотя бы по одной плоской конформации.

Молекулы геометрических изомеров гексадиена-2,4 и 2,5-диметилгексадиена-2,4 относятся к первому типу и не имеют 1,5-(С,С)-внутримолекулярных взаимодействий. Оценка их конформационного состояния проведена нами расчетами (*ab initio* в приближении HF в базисе 6–31G(d) [15]) энергий конформаций, получаемых при относительном вращении фрагментов молекул вокруг центральной связи на 360° через каждые 10°. Форма кривой потенциальной энергии внутреннего вращения в *транс*, *транс*-гексадиене-2,4, представленная на рис. 2, типична для всех соедине-

ний, при переходе от одного диена к другому меняются лишь ее некоторые параметры. Каждое соединение представлено тремя стереоизомерами: наиболее устойчивой *s-транс*-формой и двумя менее стабильными зеркально-изомерными энергетически равноценными *гош*-формами.

Геометрия рассматриваемых соединений экспериментальными методами не определялась. Как показали наши исследования, экспериментальные геометрические параметры для диенов С₅ хорошо воспроизводятся квантово-механическими расчетами, поэтому произведения моментов инерции молекул рассматриваемых диенов найдены в расчетах *ab initio*, базис 6–31G(d).

Совокупность фундаментальных частот гексадиенов и 2,5-диметилгексадиена-2,4 получена в работе [13] на основе экспериментальных ИК- и КР-спектров этих молекул в различных агрегатных состояниях, расчетов частот нормальных колебаний и сопоставления со спектрами родственных соединений. Расчет термодинамических функций алкадиенов, в том числе и вкладов конформационных превращений, выполнен по методике [16].

транс, *транс*-Гексадиен-2,4. Произведение моментов инерции $I_{A}I_{B}I_{C} = 17691,269 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$. Фундаментальные частоты: 3020, 3020, 3017, 3017, 2993, 2993, 2963, 2963, 2919, 1914, 1668, 1575, 1449, 1449, 1446, 1446, 1380, 1377, 1306, 1300, 1280, 1236, 1167, 1092, 1072, 1017, 983, 972, 952, 941, 925, 834, 701, 593, 434, 335, 322, 219, 208, 176, 159, 90 см⁻¹. Энергия внутреннего вращения пропенильной группы описывается выражением:

$$V(\varphi), \text{ кДж моль}^{-1} = 1.74(1 + \cos \varphi) + 6.75(1 - \cos 2\varphi) + 5.52(1 + \cos 3\varphi).$$

Для *гош*-формы двугранный угол C=C–C=C составляет ±40° (отсчет от *s-цис*-конформера). Разность энергий ΔE (*s-транс*- и *гош*-форм) = 11.1 кДж моль⁻¹. Энергетические барьеры перехода: *s-транс* → *гош* 23.3, *гош* → *гош* – 3.8 кДж моль⁻¹.

цис, *транс*-Гексадиен-2,4. Произведение $I_{A}I_{B}I_{C} = 27127.586 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$. Совокупность фундаментальных частот: 3045, 3038, 3032, 3029, 2887, 2884, 2883, 2883, 2838, 2837, 1655, 1590, 1472, 1468, 1460, 1437, 1430, 1424, 1409, 1355, 1259, 1239, 1152, 1100, 1034, 1003, 979, 966, 949, 946, 928, 815, 697, 594, 467, 390, 342, 198, 196, 188, 126, 73 см⁻¹. Кривая потенциальной энергии:

$$V(\varphi), \text{ кДж моль}^{-1} = 4.92(1 + \cos \varphi) + 3.32(1 - \cos 2\varphi) + 4.19(1 + \cos 3\varphi).$$

Зеркально-изомерные скошенные формы характеризуются двугранным углом C=C–C=C, равным ±50° (отсчет от *цис*-оидной); ΔE (*s-транс* и *гош*-форм) = 11.6 кДж моль⁻¹. Барьеры перехода: *гош* → *гош* 8.5, *s-транс* → *гош* 17.0 кДж моль⁻¹.

Таблица 1. Термодинамические функции алкадиенов (идеальный газ), Дж моль⁻¹ К⁻¹

T, К	C _p ^o	S _m ^o	$\frac{H_T^o - H_0^o}{T}$	Φ _m ^o	C _p ^o	S _m ^o	$\frac{H_T^o - H_0^o}{T}$	Φ _m ^o	
<i>транс, транс-гексадиен-2,4</i>					<i>цис, цис-гексадиен-2,4</i>				
298.15	125.20	345.90	77.03	268.87	125.76	352.64	76.60	276.04	
300	125.84	346.69	77.33	269.36	126.39	353.41	76.90	276.51	
400	160.28	387.66	93.82	293.84	159.03	394.33	93.43	300.90	
500	190.37	426.77	110.21	316.56	187.42	432.95	109.46	323.48	
600	215.26	463.74	125.71	338.03	211.46	469.31	124.52	344.79	
700	235.93	498.52	140.02	358.50	231.89	503.47	138.43	365.04	
800	253.38	530.95	153.12	377.83	249.40	535.61	151.24	384.37	
900	268.32	561.93	165.12	396.81	264.48	565.88	163.01	402.87	
1000	281.18	590.88	176.10	414.78	277.49	594.44	173.82	420.62	
<i>цис, транс-гексадиен-2,4</i>					<i>2,5-диметилгексадиен-2,4</i>				
298.15	124.23	355.87	77.09	278.78	172.35	414.64	102.49	312.15	
300	124.87	356.64	77.39	279.25	173.19	415.71	102.92	312.79	
400	159.27	397.32	96.60	303.72	217.49	471.67	126.10	345.57	
500	189.52	436.21	109.84	326.37	257.34	524.58	148.45	376.13	
600	214.70	473.06	125.29	347.77	291.74	574.62	169.54	405.08	
700	235.67	507.78	139.61	368.17	321.21	621.86	189.15	432.71	
800	253.40	540.44	152.75	387.69	346.52	666.87	207.28	459.59	
900	268.54	571.18	164.79	406.39	368.34	708.55	223.99	484.56	
1000	281.56	600.16	175.84	424.32	387.17	748.36	239.39	508.97	

цис, цис-Гексадиен-2,4. Набор частот фундаментальных колебаний (без торсионной частоты для пропенильной группы): 3044, 3041, 3030, 3026, 2884, 2884, 2883, 2883, 2837, 2837, 1631, 1578, 1519, 1518, 1460, 1439, 1437, 1436, 1416, 1342, 1265, 1211, 1135, 1117, 1027, 993, 970, 967, 962, 952, 920, 757, 731, 623, 544, 400, 336, 318, 270, 159, 150 см⁻¹; I_AI_BI_C = 22786.019 × 10⁻¹¹⁷ г³ см⁶. Кривая потенциальной энергии:

$$V(\varphi), \text{кДж моль}^{-1} = 10.03(1 + \cos \varphi) - 9.01(1 - \cos 2\varphi) + 12.87(1 + \cos 3\varphi).$$

Для *гош*-стереоизомеров двугранный угол C=C-C=C равен ±63°; ΔE (*s-транс* и *гош*-форм) = 8.1 кДж моль⁻¹. Барьеры перехода: *гош* → *гош* 32.5, *s-транс* → *гош* составляют 8.0 кДж моль⁻¹. Полученное в [13] расчетное значение торсионной частоты, соответствующее внутреннему вращению пропенильной группы, 13 см⁻¹, по мнению

авторов этой работы, явно занижено. Поэтому вклад в термодинамические функции заторможенного вращения пропенильного волчка определялся нами в классическом приближении [16] с использованием уравнения потенциальной энергии, указанного выше, и найденного по методике для асимметрических волчков [16] приведенного момента инерции пропенильной группы I_m(C₃H₅) = 30.255 × 10⁻⁴⁰ г см². Значения интегралов определялись методом Симпсона. Полученные при этом вклады в термодинамические функции соответствуют торсионной частоте ~25 см⁻¹.

2,5-Диметилгексадиен-2,4. Фундаментальные колебания: 3049, 3028, 2973, 2967, 2923, 2923, 2916, 2916, 2882, 2882, 2868, 2868, 2859, 2857, 1667, 1627, 1534, 1527, 1458, 1458, 1452, 1452, 1437, 1437, 1390, 1390, 1381, 1378, 1366, 1278, 1226, 1196, 1155, 1069, 1057, 1057, 1035, 997, 975, 974, 950, 893, 862, 842, 840, 545, 503, 468, 445, 411, 410, 341, 294, 229,

199, 197, 166, 129, 115, 13 см^{-1} ; $I_{\text{A}}I_{\text{B}}I_{\text{C}} = 198625.810 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$. Кривая потенциальной энергии:

$$V(\varphi), \text{ кДж моль}^{-1} = 12.86(1 - \cos \varphi) - 7.81(1 - \cos 2\varphi) + 8.86(1 - \cos 3\varphi).$$

Для *гош*-стереоизомеров двугранный угол $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ равен $\pm 65^\circ$; ΔE (*s-транс* и *гош*-форм) = $7.0 \text{ кДж моль}^{-1}$. Барьеры перехода: $38.5 \text{ гош} \rightarrow \text{гош}$ и $8.5 \text{ кДж моль}^{-1}$ (*s-транс* \rightarrow *гош*).

Полученные значения термодинамических функций диенов представлены в табл. 1.

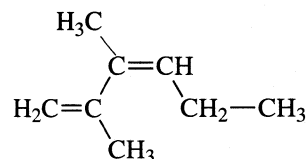
Аддитивные расчеты свойств алкадиенов различных типов при фиксированных температурах

Для оценки свойств диенов предложена методика, основанная на заместительных процедурах и прямом аддитивном учете 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. Основные принципы и эффективность ее продемонстрированы нами ранее в расчетах свойств алканов и алкенов [17, 18].

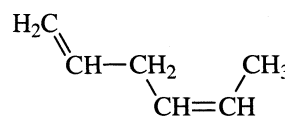
При определении свойства P алканов методика включает в себя три инкремента замены водородных атомов в исходном n -алкане у первичного, вторичного и третичного углеродов на группу CH_3 (P_1 , P_2 и P_3) и аддитивный параметр P_{1-4} , учитывающий 1,4-взаимодействия внедряемого углерода с атомами углеродного скелета [17]. В качестве исходных соединений, на основе которых "строится" углеродный скелет углеводорода, используются только n -алканы, из которых разветвленные углеводороды получают последовательной заменой водородных атомов на метильные группы [17].

В схему для алкенов [18], в которой исходным является соответствующий алкен-1, введены еще пять параметров: на замещение у первичного и вторичного sp^2 -гибридного углерода (P'_1 и P'_2), на 1,4-взаимодействие углеродов через двойную связь (P'_{1-4}) и параметры, учитывающие *цис-транс*-взаимодействия заместителей у двойной связи в случае, когда углероды с двойной связью имеют по одному заместителю ($P'_{\text{цис}}$ и $P'_{\text{транс}}$). Структуры сопряженных алкадиенов "строятся" на основе бутадиена-1,3. При этом расчет свойств выполняется с использованием известных параметров для алканов и алкенов и параметров на замещение у внутренних атомов сопряженного фрагмента дивинила (P'') и учета 1,5-углерод-углеродных дестабилизирующих взаимодействий в диенах определенных структур (P''_{1-5}), когда они присутствуют в обеих плоских конформациях рассматриваемого соединения. Для несопряженных диенов введен дополнительный параметр (P^d), учитывающий внедрение второй (концевой) двойной

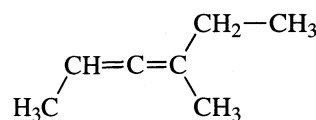
связи в исходный алкен-1. В схеме расчета свойств кумулированных алкадиенов исходным соединением служит аллен, однако, помимо уже известных параметров требуется введение параметров P_1^a и P_2^a на непосредственное замещение водородных атомов в его фрагменте. Примеры расчетных формул энтальпий образования алкадиенов различных типов приведены ниже:



$$P_{\text{дивинил}} + P'_1 + 2P'_{1-4} + 2P'' + P''_{1-5} + P_1 + P_{1-4},$$



$$P_{\text{пентен-1}} + P^d + P'_1 + P'_{1-4} + P'_{\text{цис}},$$



$$P_{\text{аллен}} + 2P_1^a + P_2^a + P_1 + P_{1-4}.$$

Численные значения параметров для расчета энтальпий образования (газ; 298.15 К) найдены методом наименьших квадратов по известным экспериментальным значениям энтальпий образования (калориметрические данные) и энтальпий реакций изомеризации (из равновесных данных) диенов из табл. 2. Необходимые для расчета величины $\Delta_f H_m^\circ$ (газ; 298.15) алкенов-1 взяты из [3]. Полученные величины параметров приведены в табл. 3 вместе с известными параметрами для алканов и алкенов. Сопоставление рассчитанных по этим параметрам и измеренных величин энтальпий образования (изомеризации) диенов (табл. 2) показывает, что средние расхождения между ними находятся на уровне экспериментальных погрешностей. Это свидетельствует об эффективности расчетной методики и ее прогностических возможностях в оценке свойств диеновых углеводородов.

Свойства сопряженных алкадиенов в широких интервалах произвольных температур

Поскольку результаты определений термодинамических свойств преимущественно относят к

Таблица 2. Энтальпии образования ($\Delta_f H_m^\circ$) и реакций ($\Delta_r H_m^\circ$) алкадиенов различных типов (газ; 298.15 К), кДж моль⁻¹

№	Соединение, реакция	Опыт	Расчет
1	<i>цис</i> -пентадиен-1,3	82.8 ± 1.3 [3]	81.13
2	<i>транс</i> -пентадиен-1,3	75.9 ± 0.7 [3]	77.03
3	2-метилбутадиен-1,3	75.5 ± 1.1 [3]	75.63
4	2,3-диметилбутадиен-1,3	45.1 ± 1.1 [3]	45.73
5	<i>цис</i> -пентадиен-1,3 → <i>транс</i> -пентадиен-1,3	-4.30 ± 0.24 [5]	-4.10
6	<i>транс</i> -гексадиен-1,3 → <i>цис, транс</i> -гексадиен-2,4	-9.28 ± 0.18 [8]	-7.02
7	<i>транс</i> -гексадиен-1,3 → <i>цис, цис</i> -гексадиен-2,4	-5.37 ± 0.88 [8]	-4.10
8	<i>транс</i> -гексадиен-1,3 → <i>транс, транс</i> -гексадиен-2,4	-12.80 ± 0.88 [8]	-11.12
9	<i>транс</i> -гексадиен-1,3 → <i>цис</i> -гексадиен-1,3	4.52 ± 0.63 [8]	4.10
10	<i>транс, транс</i> -гексадиен-2,4 → <i>цис, транс</i> -гексадиен-2,4	3.52 ± 0.63 [8]	4.10
11	<i>транс, транс</i> -гексадиен-2,4 → <i>цис, цис</i> -гексадиен-2,4	7.45 ± 1.47 [8]	8.04
12	<i>цис</i> -гептадиен-1,3 → гептадиен- <i>цис</i> -2, <i>транс</i> -4	-11.42 [6]	-11.12
13	<i>цис</i> -2-метилпентадиен-1,3 → <i>транс</i> -2-метилпентадиен-1,3	-17.20 [9]	-17.76
14	<i>цис</i> -2-метилпентадиен-1,3 → 4-метилпентадиен-1,3	-14.35 [23]	-15.47
15	<i>транс</i> -2-метилпентадиен-1,3 → 4-метилпентадиен-1,3	-16.1 ± 0.7 [9]	2.29
16	пентадиен-1,4	106.3 ± 1.3 [3]	105.70
17	гексадиен-1,5	84.1 ± 0.9 [3]	82.80
18	<i>цис</i> -гексадиен-1,4	77 ± 2 [20]	77.33
19	<i>транс</i> -гексадиен-1,4	74 ± 2 [20]	73.23
20	<i>цис</i> -гексадиен-1,4 → <i>транс</i> -гексадиен-1,4	-3.0 ± 0.46 [8]	-3.41
21	3-метилгексадиен-1,5 → <i>транс</i> -гептадиен-1,5	-5.36 ± 0.25 [7]	-6.95
22	3-метилгексадиен-1,5 → <i>цис</i> -гептадиен-1,5	-3.18 ± 0.20 [7]	-2.85
23	бутадиен-1,2	162.3 ± 0.6 [3]	161.81
24	пентадиен-1,2	140.7 ± 0.7 [3]	141.16
25	пентадиен-2,3	133.1 ± 0.8 [3]	133.12
26	3-метилбутадиен-1,2	129.07 ± 0.57 [3]	129.07

стандартной температуре (298.15 К), полуэмпирические методы также обычно реализуются для этой температуры. Вследствие малочисленности экспериментальных данных при других фиксированных температурах определение численных значений параметров расчетных методик зачастую оказывается невозможным. Нами предложена методика, в которой величины свойств в широких температурных интервалах при произвольных температурах находятся из температурных полиномов этих свойств, численные значения коэффициентов которых определяются аддитивными методами. Принципы и возможности методики продемонстрированы в расчетах различных термодинамических свойств алканов и алифатических кетонов [19].

Достоинством методики является возможность использования для определения параметров небольшой экспериментальной базы свойств в огра-

Таблица 3. Значения параметров для расчета энтальпий образования алкадиенов различных типов (газ, 298.15 К), кДж моль⁻¹

Параметр	Значение	Параметр	Значение
H_1	-23.93	$H'_{транс}$	-0.59
H_2	-30.67	H^d	126.3
H_3	-33.68	H''	-33.42
H_{1-4}	3.28	H''_{1-5}	13.66
H'_1	-38.79	H^a_1	-28.69
H'_2	-39.33	H^a_2	-32.74
H'_{1-4}	7.61	$H_{дивинил}$	108.80
$H'_{цис}$	3.51	$H_{аллен}$	190.50

нических непересекающихся для различных веществ интервалах и отдельных произвольных температурах. Для этих целей могут быть задействованы данные калориметрических измерений при разных температурах, термодинамические характеристики реакций с участием соединений рассматриваемого класса, полученные из изучения химических равновесий и другими методами, результаты определений свойств по молекулярным и спектральным данным. В отличие от традиционных способов нахождения численных значений аддитивных параметров предложенная методика позволяет задействовать все экспериментальные данные. Это существенно повышает надежность определения аддитивных параметров и расширяет температурный интервал для расчёта свойств.

Для определения коэффициентов температурных полиномов свойств сопряженных диеновых углеводородов использована описанная выше простая инкрементная схема с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. Уравнение зависимости свойства P от температуры, выражаемое полиномом типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_jx^j$ будет иметь вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^j \left[(P_D)_a + \sum_{i=1}^3 n_i (P_i)_a + m (P_{1-4})_a + k (P_{1-5})_a \right] T^a,$$

где $(P_D)_a$ – парциальный вклад дивинила в соответствующий коэффициент полинома; $(P_i)_a$ – парциальный вклад в соответствующий коэффициент полинома внедряемой CH_3 -группы в алканых, алкеновых и диеновых фрагментах молекул алкадиенов; $i = 1, 2, 3$ – первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; $(P_{1-4})_a$ и $(P_{1-5})_a$ – парциальные вклады 1,4-углерод-углеродных взаимодействий в алканых фрагментах молекул, *цис*- и *транс*- и через двойную связь в алкеновых и диеновых фрагментах молекул и 1,5-взаимодействий в диенах; n_i, m, k – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4- и 1,5-взаимодействий каждого вида; для полинома степени j : $a = 0, 1, 2, 3, \dots, j$.

Предварительные расчеты с использованием полиномов различных типов и степеней показали, что температурные изменения изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энтальпии и приведенной энергии Гиббса моно- и полиенов в газовой фазе достаточно точно описываются полиномами третьей степени.

Например, температурная зависимость свойства $P_{\text{транс}}$, *транс*-3-метилгексадиена-2,4, описываемая полиномом третьей степени, коэффи-

циенты которого выражены через парциальные вклады, будет иметь вид:

$$P(T) = [(P_D)_0 + 2(P'_1)_0 + 3(P'_{1-4})_0 + (P'_{\text{транс}})_0 + (P'')_0] + [(P_D)_1 + 2(P'_1)_1 + 3(P'_{1-4})_1 + (P'_{\text{транс}})_1 + (P'')_1]T + [(P_D)_2 + 2(P'_1)_2 + 3(P'_{1-4})_2 + (P'_{\text{транс}})_2 + (P'')_2]T^2 + [(P_D)_3 + 2(P'_1)_3 + 3(P'_{1-4})_3 + (P'_{\text{транс}})_3 + (P'')_3]T^3.$$

Исходной базой для нахождения значений аддитивных параметров расчета коэффициентов полиномов служили известные значения термодинамических свойств алкадиенов в интервале 298.15–1000 К, полученные в их определениях по молекулярным и спектральным данным ([4] и настоящая работа). Кроме того, использовались величины энтропий реакций изомеризации алкенов и алкадиенов из равновесных данных [5, 6, 8, 9, 20, 21], а также результаты измерений газовых теплоемкостей [22] алкенов и диенов. Для определения величин параметров по каждому свойству составлялась система расчетных уравнений, охватывающая все температурные точки для всех принятых в рассмотрение веществ и реакций, которая решалась затем методом наименьших квадратов.

В случае энтропии полиномы отражали температурные изменения так называемой “существенной” энтропии $S_m^* = S_m - \Delta S_{\text{см}} + R \ln \sigma$, где $\Delta S_{\text{см}} = R \ln 2^n$ – энтропия смешения энантиомеров (n – число элементов хиральности), σ – полное вращательное число симметрии молекулы. Численные значения определенных ранее вкладов в коэффициенты для алканов [19] и параметров для алкенов и сопряженных алкадиенов по различным свойствам приведены в табл. 4. Поскольку для алкадиенов, в молекулах которых присутствует дестабилизирующее 1,5-взаимодействие, известны лишь энтальпии и энтропии трех реакций изомеризации с их участием для температур 548 и 575 К [9, 20], величины параметров P_{1-5}'' определены лишь для нахождения коэффициентов температурных полиномов “существенных” энтропий. Возмущения значений термодинамических функций диенов с 1,5-взаимодействием связаны, прежде всего, с изменением их конформационного состояния и колебательных характеристик. При 298.15 К величина вклада этого взаимодействия в энтропии сопряженных диенов оценена в ~ 10 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ [9].

Таблица 4. Величины аддитивных параметров для расчета коэффициентов температурных полиномов ($y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$) свойств алканов, алкенов и алкадиенов (газ)

Параметр	a_0	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^8$	Параметр	a_0	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^8$
Теплоемкость C_p°					"Существенная" энтропия, S_m^*				
C_1	0.62	9.51	-0.54	0.95	S_1	15.53	9.43	-0.34	0.75
C_2	0.84	8.16	-0.13	-1.28	S_2	13.06	9.35	-0.35	1.03
C_3	-10.39	12.06	-0.55	0.17	S_3	9.74	10.04	-0.37	1.10
C_{1-4}	-3.53	1.18	-0.17	0.75	S_{1-4}	0.16	-0.84	0.17	-0.89
C'_1	3.65	13.98	-1.29	5.07	S'_1	306.25	-7.29	-10.54	72.22
C'_2	7.53	6.15	-0.02	-1.34	S'_2	-49.43	19.16	-0.27	15.60
C'_{1-4}	-3.82	-1.81	0.32	-1.50	S'_{1-4}	-108.25	1.98	5.41	-44.84
$C'_{цис}$	-0.23	-2.65	0.43	-2.16	$S'_{цис}$	-165.32	8.39	5.91	-32.08
$C'_{транс}$	-6.33	0.06	0.15	-1.32	$S'_{транс}$	-181.95	14.92	4.99	-27.80
C''	0.73	9.73	-0.62	1.75	S''	15.36	9.04	-0.11	-0.56
C_D	-6.05	34.64	-2.33	6.15	S''_{1-5}	-6.40	0.43	0.08	6.84
					S_D	191.40	35.13	-1.65	5.16
Приведенная энтальпия $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$					Приведенная энергия Гиббса Φ_m°				
H_1	9.23	2.23	0.12	-0.96	Φ_1	6.30	7.20	-0.46	1.71
H_2	-6.32	6.12	-0.26	0.53	Φ_2	19.38	3.23	-0.09	0.50
H_3	-7.87	6.90	-0.32	0.69	Φ_3	17.61	3.13	-0.05	0.41
H_{1-4}	-1.64	0.08	-0.03	-0.04	Φ_{1-4}	1.80	-0.93	0.18	-0.85
H'_1	-25.28	1.13	0.14	-4.73	Φ'_1	331.53	-8.41	-10.67	76.96
H'_2	47.97	7.46	0.01	-6.18	Φ'_2	-97.40	11.70	-0.28	21.77
H'_{1-4}	-11.06	0.56	-0.30	6.14	Φ'_{1-4}	-97.20	1.42	5.71	-50.98
$H'_{цис}$	35.57	3.68	-0.14	-0.36	$\Phi'_{цис}$	-200.89	4.71	6.05	-31.71
$H'_{транс}$	36.15	3.63	-0.12	-0.46	$\Phi'_{транс}$	-218.10	11.29	5.11	-27.34
H''	-4.07	7.01	-0.54	2.09	Φ''	19.44	2.03	0.43	-2.65
H_D	25.42	7.43	0.49	-4.03	Φ_D	165.98	27.70	-2.14	9.19

Средняя точность воспроизведения исходных значений свойств расчетом их по данным табл. 4 в интервале 298.15–1000 К находится на уровне: ± 0.6 (C_p°), ± 1.0 (S_m°), $\pm 0.7((H_T^\circ - H_0^\circ)/T)$, ± 1.1 Дж моль⁻¹ К⁻¹ (Φ_m°).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундамен-

тальных исследований (проект № X00-040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
2. Messerly J.E., Todd S.S., Guthrie G.B. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 2. P. 3108.

3. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds: Second Edition. L.; N.Y.: Charman and Hall, 1986.
4. *Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, V. 1 and 2. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series), 1994.
5. *Гатова Н.В., Григорович Б.А., Фельдблюм В.Ш., Панков А.Г.* // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 6. С. 879.
6. *O'Neal H.E., Frey H.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 1970. V. 11. P. 343.
7. *Frey H.M., Solly R.K.* // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 1858.
8. *Петрова-Куминская С.В., Баранов О.М., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 4. С. 489.
9. *Петрова-Куминская С.В., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Там же. 1984. Т. 24. № 4. С. 485.
10. *Bock C.W., George P., Tachtman M., Zander M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans, Part 2. 1979. P. 26.
11. *Мочалов В.И.* Исследование поворотной изомерии 2,4-диметилпентадиена-1,3 спектральными методами. М.: 1978. С. 3. Деп. в ВИНТИ 20.11.1978. № 1805-78.
12. *Dodziuk H.* // J.Mol.Struct. 1972. V. 14. № 3. P. 343.
13. *Панченко Ю.Н., Мочалов В.И., Пентин Ю.А.* // Вестн. МГУ. 1984. Т. 25. № 2. С. 131.
14. *Roth W.R., Lennartz H.W., Doering E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 6. P. 1883.
15. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
16. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
17. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н.* // Вестн. Бел. ун-та. Сер. 2. 1976. № 3. С. 6.
18. *Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Калин. гос. ун-т, 1982. С. 32-34.
19. *Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1543.
20. *Frey H.M., Ellis R.J.* // J. Chem. Soc. (A). 1965. № 27. P. 4770.
21. *Френкель М.Л., Кабо Г.Я., Роганов Г.Н.* Термодинамические характеристики реакций изомеризации. Минск: Университетское, 1988. 230 с.
22. TRC Thermodynamic Tables. Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center: Texas A&M University System, College Station, TX, extant 1996.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49+538.214+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
 $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ И $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
($\text{prtrz} = 4\text{-ПРОПИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ}$)

© 2004 г. Г. А. Березовский, М. Б. Бушуев, Л. Г. Лавренова

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
E-mail: berez@casper.che.nsk.su

Поступила в редакцию 23.10.2003 г.

Теплоемкость комплексов $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II), обладающих спиновым переходом ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, исследована методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур 80–330 К. Найдено, что спиновые переходы в этих соединениях являются фазовыми переходами первого рода, $T_{\text{tr}} = 253.90$ и 198.0 К для I и II соответственно, что согласуется с магнетохимическими данными. Определены термодинамические параметры фазовых переходов в этих комплексах.

В комплексах железа(II) с некоторыми азотсодержащими гетероциклическими лигандами наблюдается спиновый переход ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, который исследован с помощью ряда физико-химических методов [1–5]. В частности, новосибирской группой синтезирована и изучена серия полиядерных комплексов различных солей железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R = H, NH_2 , et, pr) состава $\text{FeL}_3\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$; $m = 0\text{--}5$), большинство из которых обладает резким спиновым переходом ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, сопровождающимся термохромизмом [6–9]. Установлено, что характер СП – полнота перехода, резкость, наличие гистерезиса на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры ($\mu_{\text{эф}}(T)$) и температуры прямого ($T_{\text{c}\uparrow}$) и обратного ($T_{\text{c}\downarrow}$) переходов – существенно зависят, в частности, от природы лиганда и аниона, а также от присутствия молекул растворителя в структуре. Вместе с тем, сравнительно мало работ посвящено исследованию термодинамических аспектов спинового перехода, которые дают ценную информацию для понимания природы СП.

Первые работы, в которых изучались термодинамические параметры СП, были опубликованы в 1972–1974 гг. Адиабатический калориметр был использован для измерения теплоемкости комплексов Fe(II) [10, 11] и комплексов Fe(III) [12]. В последующие годы изучение СП с использованием адиабатического калориметра проводилось, в основном, в Японии. В отчете [13] дан обзор термодинамических исследований, проведенных М. Сорай с коллегами. Авторы изучали комплексы с резкими и плавными переходами, рассматривали влияние на СП растворителя, исследовали твердые растворы комплексов двух металлов и

прочее. Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), менее чувствительный и точный, чем адиабатический калориметр, также использовался для исследования теплоемкости комплексов. В частности, методом ДСК исследованы термодинамические свойства гетерометаллических твердых фаз состава $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Co(II), Ni(II); btrz = 4,4'-бис-1,2,4-триазол) [14, 15] и $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-амино-1,2,4-триазол}$) [16].

В настоящее время нет модели, которая удовлетворительно описывала бы экспериментальные данные по исследованию спиновых переходов в полиядерных комплексах железа(II) [17]. В связи с этим термодинамическое исследование данных комплексов является весьма актуальным.

Ранее [18–20] мы представили результаты изучения термодинамических свойств нескольких комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом. В данной работе исследована теплоемкость комплексов $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обладающих спиновым переходом ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ с гистерезисом на кривых $\mu_{\text{эф}}(T)$. Переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый \leftrightarrow белый). Температуры переходов $T_{\text{c}\uparrow}$ и $T_{\text{c}\downarrow}$, определенные в работе [21] из магнетохимических данных, составляют соответственно 252 и 247 К для I, 207 и 202 К для II. Ширина петли гистерезиса в обоих случаях составляет 5 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики получения исследуемых соединений подробно описаны в [21]. Осадки комплексов выделяли из смесей вода–изопропиловый спирт при мольном соотношении Fe(II) : prtrz = 1 : 3. Для пре-

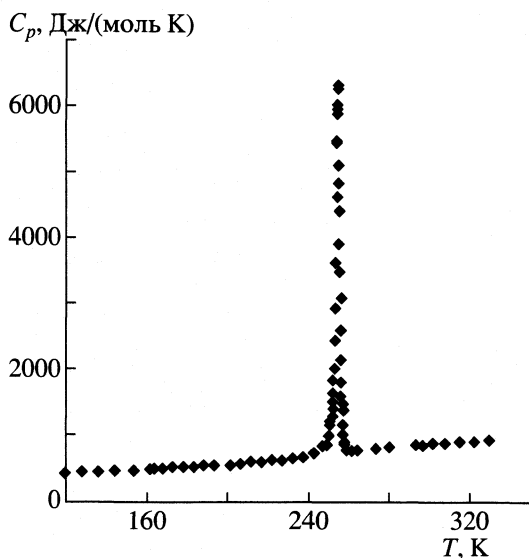


Рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ для комплекса I.

дотвращения окисления железа(II) при синтезе в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента применяли аскорбиновую кислоту. Содержание воды в комплексах определяли по данным элементного анализа и термогравиметрии. Результаты анализа (%):

$\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C–28.6, H–5.7, N–19.9, Fe–8.8, H_2O –15; рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{Br}_2\text{FeO}_4$: C–29.0, H–5.7, N–20.3, Fe–9.0, H_2O –14; $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C–25.9, H–3.8, N–15.6, Fe–6.8, H_2O –11; рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{F}_6\text{FeO}_{11}\text{S}_2$: C–26.3, H–4.7, N–16.2, Fe–7.2, H_2O –12.

Для измерения изобарной теплоемкости C_p комплексов использовали вакуумный адиабати-

ческий калориметр с периодическим вводом тепла. Калориметрическая ампула для образца изготовлена из никеля; полезный объем ампулы – 6 см³, масса – 22.4 г. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 ($R_0 = 50$ абс. Ом). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0.1% в интервале от 80 до 350 К. Контрольные измерения эталонного вещества – бензойной кислоты показали хорошее согласие со стандартными данными. Этот же калориметр был использован в предыдущих работах [17–19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость комплекса I (масса образца 0.5171 г) определена в интервале температур 87–330 К (рис. 1), экспериментальные значения C_p приведены в табл. 1. Аномалия теплоемкости с максимумом при 253.9 К соответствует спиновому переходу $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. В калориметрических опытах, снятых вблизи максимума аномалии, время достижения термического равновесия сильно возрастало. Такой эффект характерен для фазовых переходов первого рода. Поэтому в интервале от 247 до 260 К снята термограмма при адиабатических условиях. По термограмме была рассчитана теплоемкость в этом интервале температур. В максимуме аномалии $C_p \approx 6400$ Дж/(моль К). Энтальпия перехода ($\Delta_r H$) определена в специальном опыте. Температура Дебая (Θ_D) вдали от максимума аномалии использована для определения регулярной части C_p . Следует отметить, что в точке перехода (T_{tr} , равной температуре максимума аномалии) происходит разрыв регулярной части

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль К)) $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (комплекс I), $M = 621.18$ г/моль

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		Серия 2		212.16	580.9	273.75	814.0
87.51	342.5	163.52	484.2	217.44	596.8	280.55	827.7
95.15	358.3	168.30	493.3	222.50	610.3	Серия 5	
103.34	379.4	173.00	502.2	227.50	625.0	293.32	861.1
111.52	397.2	177.89	510.0	232.44	639.5	297.10	869.7
120.08	416.9	182.92	518.3	237.32	665.6	302.40	879.3
127.98	427.7	188.34	527.4	242.17	716.9	308.41	894.4
135.97	438.5	193.71	537.0	246.96	825.2	315.10	908.2
144.54	451.9	Серия 3		Серия 4		322.45	925.0
153.24	466.6	201.63	551.0	261.47	778.6	329.75	942.4
161.64	481.5	206.82	566.4	264.42	790.5		

теплоемкости: $\Delta C_p \sim 140$ Дж/(моль К). Параметры фазового перехода приведены в табл. 2.

Результаты измерения теплоемкости комплекса II (масса образца 0.7500 г) приведены на рис. 2 и в табл. 3. Время достижения термического равновесия в опытах увеличивалось незначительно вблизи максимума аномалии. Поэтому термограмма не снималась, а энтальпия и энтропия перехода рассчитаны интегрированием аномальной части теплоемкости в интервале от 175 до 230 К. Скачок ΔC_p в точке перехода отсутствует (или очень мал), поэтому регулярная часть теплоемкости оценена путем линейной интерполяции. Теплоемкость в максимуме аномалии ~ 1900 Дж/(моль К). Термодинамические параметры превращения приведены в табл. 2. Кроме того, на зависимости $C_p(T)$ образца II отчетливо прорисовалась аномалия (вероятно, примесного характера) в интервале от 250 до 280 К. Отклонение в максимуме аномалии составляет менее 5% от регулярной части C_p .

В превращениях, связанных с изменением мультиплетности, можно выделить два предельных случая: спиновый переход так называемого резкого типа совершается в узком температурном интервале (несколько градусов), а плавный (постепенный) СП происходит в широком интервале температур (свыше ста градусов). Для первого, в отличие от второго, характерны температурный гистерезис магнитной восприимчивости и термодинамические черты фазового перехода первого рода. На практике, однако, в твердых образцах наблюдается большое разнообразие переходов с чертами того и другого предельных случаев.

Неоднократно показано, что для комплексов железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами, характеристики перехода $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ ($T_c \uparrow$, $T_c \downarrow$, резкость и полно-

Таблица 2. Параметры фазовых переходов

Соединение	T_{tr} , К	$\Delta_{tr}H$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль К)
I	253.90 ± 0.05	18.8 ± 0.2	73.9 ± 0.7
II	198.0 ± 0.5	11.2 ± 0.1	56.5 ± 0.5

та перехода) существенно зависят от состава и строения соединений. Следует отметить, что вне зависимости от того, происходит ли изменение строения вещества системы с разделением на две фазы (фазовый переход первого рода) или без разделения (фазовый переход второго рода), полезным является анализ и соотнесение изменений магнитных и термодинамических свойств системы. Это означает, что для понимания природы спинового перехода на более глубоком уровне целесообразным является не только поиск взаимосвязей между температурой перехода и составом комплексов, но и корреляций между магнитными и термодинамическими свойствами изучаемых соединений. Одной из важных характеристик спинового перехода является его резкость, т.е. угол наклона кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$ к оси абсцисс. В связи с вышеизложенным мы построили график зависимости значений $\Delta_{tr}S$ от наклона кривой зависимости значений $\Delta_{tr}S$ от наклона кривой $\mu_{эф}(T)$, т.е. величины $\Delta\mu_{эф}/\Delta T$ (рис. 3). Для постро-

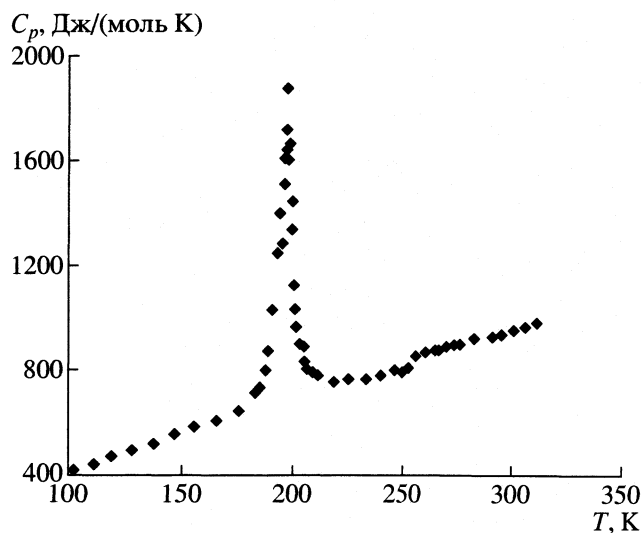


Рис. 2. Зависимость $C_p(T)$ для комплекса II.

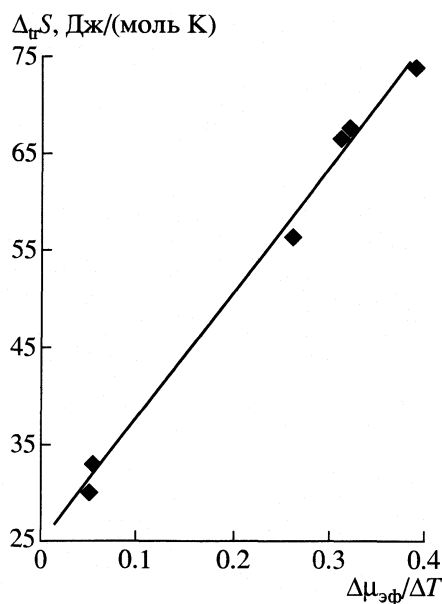


Рис. 3. На графике отложены значения для комплексов (снизу вверх): $Fe(NH_2trz)_3(ClO_4)_2$, $Fe(NH_2trz)_3(ReO_4)_2$, II, $Fe(NH_2trz)_3(NO_3)_2$, $Fe(NH_2trz)_3Br_2$ и I. По оси абсцисс – величина $\Delta\mu_{эф}/\Delta T$ для каждого из комплексов в области СП (в μ_B/K).

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль К)) $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (комплекс II), $M = 777.51$ г/моль

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		246.59	803.8	210.78	782.0	111.02	446.8
292.07	930.7	Серия 3		Серия 4		119.43	472.2
295.99	939.1	183.43	710.5	195.12	1289	128.18	494.4
300.79	954.3	185.36	740.8	196.29	1506	137.31	521.9
306.29	968.7	187.28	800.6	197.30	1598	146.55	553.8
312.32	983.8	189.19	875.4	198.15	1718	155.93	583.1
Серия 2		191.06	1033	199.00	1665	165.47	611.9
175.31	645.2	192.89	1247	199.86	1334	Серия 6	
182.66	711.0	194.68	1398	200.76	1120	249.56	797.4
190.20	1036	196.42	1602	201.66	969.0	252.93	806.6
197.27	1646	198.13	1874	256.21	855.4	256.69	853.4
204.29	893.3	199.85	1441	265.56	876.7	261.23	865.4
211.52	781.6	201.63	1032	274.76	897.6	266.15	875.4
218.70	760.7	203.45	895.7	Серия 5		271.02	891.1
225.79	761.5	205.29	832.4	88.00	373.5	276.65	900.0
232.79	767.0	207.12	803.9	94.64	394.0	283.82	917.8
239.72	779.4	208.95	797.7	102.58	420.4		

ения использованы комплексы, приведенные в настоящей статье и в [18–20].

Полученная зависимость имеет линейный характер – при увеличении наклона, т.е. резкости перехода, значения $\Delta_{\text{tr}}S$ также увеличиваются. Это говорит о том, что более резкие переходы сопровождаются и более значительным изменением строения соединения. Такой вывод подтверждается анализом зависимостей $\Theta_D(T)$ для низкоспиновых и высокоспиновых фаз комплексов. Так, при резких спиновых переходах наблюдаются существенные отличия температур Дебая для фаз выше и ниже точки перехода, что указывает на различие фононных спектров и, соответственно, на значительное изменение структуры комплексов. Для менее резких спиновых переходов указанные значения Θ_D различаются мало. Следует отметить, что при стремлении величины $\Delta\mu_{\text{эф}}/\Delta T$ к нулю (что соответствует постепенному переходу и сглаженной кривой $\mu_{\text{эф}}(T)$) значение $\Delta_{\text{tr}}S$ стремится не к величине 13.4 Дж/(моль К) (чисто электронный вклад), а к 23 Дж/(моль К). Это позволяет сделать вывод о том, что и в этом случае вклад в энтропию факторов, связанных со структурной перестройкой, отличен от нуля и составляет примерно 10 Дж/(моль К). Таким образом,

даже постепенный переход не сводится к перестройке только электронной системы.

Авторы благодарят проф. В.И. Белеванцева и проф. И.Е. Паукова за внимание к работе и полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutlich P. // Struct. Bonding (Berlin). 1981. V. 44. P. 83.
2. Konig E. // Struct. Bonding. 1991. V. 76. P. 51.
3. Kahn O., Codjovi E. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1996. V. 354. P. 359.
4. Зеленцов В.В. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 787.
5. Зеленцов В.В. // Российский хим. журн. 1996. Т. 41. № 5. С. 86.
6. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
7. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. // Там же. 1986. Т. 12. № 2. С. 207.
8. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. // Там же. 1990. Т. 16. № 5. С. 654.
9. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н. и др. // Там же. 2003. Т. 29. № 1. С. 24.
10. Sorai M., Seki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 33. P. 575.

11. *Sorai M., Seki S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P.555.
12. *Шипилов В.И., Зеленцов В.В., Жданов В.М., Турдакин В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 9. С. 560.
13. *Sorai M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 2001. V. 74. № 12. P.2223.
14. *Martin J.-P., Zarembovich J., Dworkin A. et al.* // Inorg. Chem.1994. V. 33. № 12. P. 2617.
15. *Martin J.-P., Zarembovich J., Dworkin A. et al.* // Ibid.1994. V. 33. № 26. P. 6325.
16. *Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Лавренова Л.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 4. С. 696.
17. *Voca R., Linert W.* // Monatshefte fur Chemie. 2003. Bd.134. № 2. S.199.
18. *Бессергенов В.Г., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г., Ларионов С.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 809.
19. *Березовский Г.А., Бессергенов В.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1387.
20. *Березовский Г.А., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Лавренова Л.Г.* // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1170.
21. *Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др.* // Координац. химия. 2003. Т. 30. № 4. С. 305.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИЦИКЛО[2,2,1]-ГЕПТА-2,5-ДИЕНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К

© 2004 г. Т. А. Быкова*, Н. Н. Смирнова*, Л. В. Никищенкова*,
Г. П. Белов**, Е. В. Новикова**

*Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

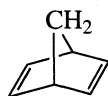
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

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

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в кристаллическом, жидкокристаллическом и жидком состояниях в области 7.5–350 К с погрешностью, в основном ~0.2%. Выявлены и охарактеризованы фазовые превращения изученного соединения при его нагревании в указанной области температур. По полученным экспериментальным и опубликованным литературным данным рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К, а также стандартная энтропия $\Delta_f S^\circ$ и функция Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования [2,2,1]-гепта-2,5-диена из простых веществ при 298.15 К.

Бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диен или 2,5-норборнадиен (НБД)



является представителем мостиковых углеводородов и находит довольно широкое использование в органическом синтезе [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость изучения его термодинамических свойств. Однако в литературе имеются лишь три работы по экспериментальному определению энергии сгорания и соответствующему расчету энтальпий сгорания и образования НБД [3–5]. Точные же данные о теплоемкости НБД в широкой области температур и термодинамических параметрах физических превращений в литературе отсутствуют, в то время как они необходимы для расчетов термодинамических характеристик различных реакций, протекающих с участием данного соединения.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в области 7.5–350 К, выявление возможных фазовых превращений при его нагревании и оценка их термодинамических характеристик, вычисление по полученным экспериментальным данным термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К, а также расчет с использованием литературных данных о

стандартной энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ его образования из простых веществ при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диен – образец фирмы Aldrich, содержащий согласно паспортным данным ~2 мол.% примесей, дополнительно очищали вакуумной ректификацией. Калориметрически по понижению температуры плавления установлено, что он содержал 99.19 мол.% основного вещества (примеси не идентифицированы).

Для изучения температурной зависимости теплоемкости НБД использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений теплоемкости C_p° описаны в [6, 7]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах находилась в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К составляла ~0.2%. Температуры физических превращений

измеряли с погрешностью 0.05 К, соответствующие энтальпии – 0.5%.

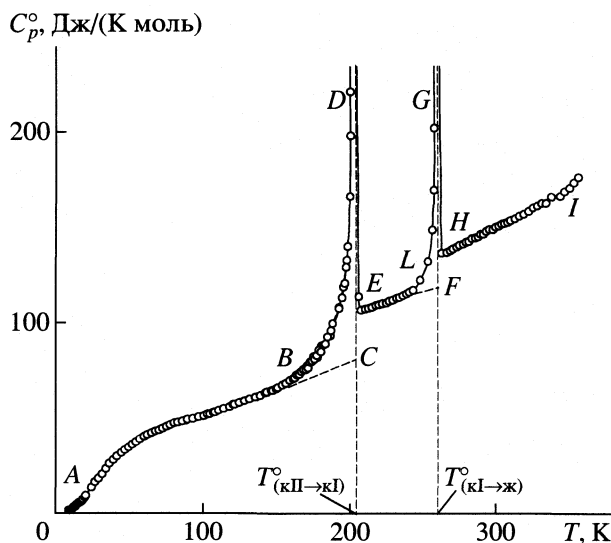
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости НБД изучена в области 7.5–350 К. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.6352×10^{-3} кг. В пяти сериях, номера которых отражают последовательность измерений теплоемкости, получено 204 экспериментальных значения C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого образца всюду составляла от 30 до 50% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили графически и с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.12% в интервале 8–90 К и 0.06% – в области 90–350 К. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, теплоемкость НБД плавно увеличивается с ростом температуры в областях 7.5–150 и 210–235 К. Резкое повышение C_p° и разрыв графика $C_p^\circ = f(T)$ в интервалах 150–210 К и 235–260 К обусловлены переходом кристаллов кП в кристаллы кІ и плавлением кристаллов кІ соответственно. Отметим, что оба перехода воспроизводились всякий раз при нагревании образца НБД и после его охлаждения. Зависимость $C_p^\circ = f(T)$ жидкого НБД не имеет каких-либо особенностей: она также плавно возрастает с ростом температуры.

Термодинамические характеристики переходов. В табл. 2 приведены температуры T_{tr}° , энтальпии $\Delta_{tr}H^\circ$, энтропии $\Delta_{tr}S^\circ$, а также увеличение теплоемкостей $\Delta C_p^\circ(T_{tr}^\circ)$ при фазовых переходах (отрезки *CE* и *FN* на рисунке), проявляющихся на кривой $C_p^\circ = f(T)$ в области 150–210 К и 235–260 К. Судя по величине $\Delta_{tr}S^\circ$ для перехода кІ → ж, участок *EF* на кривой теплоемкости можно отнести к пластическим кристаллам, а переход кП → кІ, согласно [8], можно считать истинным плавлением НБД.

Термодинамически равновесные температуры переходов определили по зависимости экспериментально измеренных термодинамически равновесных температур тройных точек НБД от об-



Температурная зависимость теплоемкости бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена: *ABC* – кристаллический, *EF* – жидкокристаллический, *HI* – жидкий, *BDE* и *LGH* – кажущаяся теплоемкость в интервале фазовых переходов.

ратной доли расплава F^{-1} по графику $T_F^s - F^{-1}$ [9]. Здесь и далее индекс “s” при T означает, что измерения термодинамически равновесных температур тройных точек выполнены при давлении насыщенного пара НБД, находящегося в равновесии с жидкостью и кристаллами. Графики $T_F^s - F^{-1}$ – прямые, которые в пределах погрешностей измерений T_F^s и F описываются уравнением

$$T_F^s = T_0^s - F^{-1}(T_0^s - T_1^s), \quad (1)$$

где T_0^s и T_1^s – температуры тройных точек НБД 100%-ной чистоты и изученного образца. Их численные значения получили экстраполяцией графиков $T_F^s - F^{-1}$ до $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$ соответственно. В табл. 3 в качестве примера приведены результаты измерений термодинамически равновесных температур тройных точек T_F^s вместе с соответствующими обратными долями расплава F^{-1} для перехода кП → кІ. Полученные значения приняли равными температурам переходов НБД 100%-ной чистоты и изученного образца и обозначили T_0° и T_1° . Соответствующие обоснования описаны в работе [9].

Энтальпии переходов $\Delta_{tr}H^\circ$ измеряли методом непрерывного ввода энергии. Результаты опытов приведены в табл. 4. Приняты следующие обозначения: ΔH_1° – количество введенной энергии

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена ($M = 92.1402$ г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	
Серия 1		20.15	9.138	81.50	47.75	140.02	63.06	Серия 4		191.61	170.7	201.12	752.6	245.91	127.8	291.80	148.0			
7.74	0.659	23.95	13.52	84.03	48.32	140.98	63.48	159.43	70.81	192.64	191.1	201.40	375.2	248.09	139.4	293.89	148.1			
8.29	0.832	26.31	16.13	86.56	48.78	143.62	64.34	160.95	72.23	193.61	213.7	202.00	245.7	250.21	165.0	295.93	149.5			
8.92	1.076	28.73	18.44	Серия 2		144.61	64.67	162.49	72.90	194.50	249.0	203.05	113.4	252.19	225.8	298.00	150.1			
9.11	1.170	31.17	20.57	83.99	48.30	147.23	65.41	164.03	74.42	195.31	287.0	204.39	106.7	253.94	390.4	300.04	151.0			
9.50	1.351	33.60	23.28	87.56	48.87	148.22	65.92	165.56	75.33	196.03	330.6	207.36	107.0	255.62	564.9	302.06	151.6			
9.92	1.569	36.04	26.04	91.22	49.51	151.23	67.42	167.07	76.88	196.67	397.8	209.55	107.3	259.08	135.8	304.06	152.0			
10.33	1.778	38.55	28.03	94.89	50.31	153.64	68.40	168.58	77.88	197.24	461.8	211.87	108.1	262.79	136.5	306.08	152.8			
10.74	1.980	41.07	29.96	98.56	51.09	156.03	69.48	170.08	79.60	197.73	538.3	214.18	108.7	264.99	137.3	308.65	153.6			
11.15	2.204	43.61	31.68	102.22	51.94	158.42	70.76	171.57	81.51	198.13	603.1	216.49	109.3	267.18	138.1	311.81	155.0			
11.55	2.454	46.14	33.30	105.87	52.95	160.80	72.33	173.04	82.72	198.52	718.6	218.80	109.9	269.34	139.0	314.97	156.1			
11.94	2.692	48.67	34.78	Серия 3		163.16	73.74	174.50	84.94	198.85	829.0	221.09	110.4	271.52	140.2	318.10	157.7			
12.47	3.076	51.20	36.06	101.08	51.86	165.52	75.67	175.96	87.20	199.14	922.9	223.39	111.1	273.68	140.8	321.22	159.2			
13.13	3.481	53.73	37.17	104.70	52.90	167.86	77.71	177.40	89.50	199.39	1096.5	225.68	111.8	275.85	141.6	324.07	160.2			
13.79	4.001	56.26	38.59	108.35	53.75	170.20	79.40	178.82	92.16	199.61	1199.1	227.97	112.5	277.97	142.2	327.16	161.6			
14.45	4.470	59.10	40.02	111.99	54.70	172.53	82.36	180.23	95.55	199.80	1308.0	230.23	113.2	279.99	143.3	330.24	161.8			
15.11	4.936	61.31	40.97	115.63	55.78	174.85	85.46	181.62	99.25	199.98	1437.3	232.51	114.1	282.13	143.8	333.26	164.8			
15.76	5.532	63.83	42.22	118.38	56.91	177.17	89.04	182.95	102.0	200.15	1477.4	234.78	115.2	284.26	144.4	339.46	165.3			
16.43	5.817	66.35	42.97	119.26	56.81	179.46	94.35	184.30	107.5	200.29	1600.3	237.04	115.9	Серия 5		342.58	167.9			
17.07	6.237	68.88	43.40	121.99	57.72	181.76	99.45	185.62	113.3	200.42	1741.5	239.29	117.1	285.73	145.6	345.67	169.8			
17.73	6.775	71.40	44.29	125.61	58.80	184.03	108.0	186.90	120.5	200.54	1819.9	241.53	119.0	287.64	146.0	348.75	172.3			
18.35	7.240	73.93	45.44	129.22	59.84	186.28	118.5	188.15	129.2	200.65	1836.8	243.69	121.9	289.75	147.0	351.80	175.0			
18.96	7.621	76.45	46.34	132.83	60.75	188.50	132.7	189.36	139.6	200.76	1636.0									
19.56	8.273	78.98	47.11	136.43	61.81			190.52	152.6	200.90	1239.0									

Таблица 2. Термодинамические характеристики фазовых превращений бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена ($p = 101.325$ кПа)

Переход	T_{tr}° , К	$\Delta_{tr}H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S^{\circ}$, Дж/(К моль)	$\Delta C_p^{\circ}(T_{tr}^{\circ})$, Дж/(К моль)
кII \rightarrow кI	202.03 ± 0.05	8.20 ± 0.03	40.59 ± 0.15	20.2
кI \rightarrow ж	255.62 ± 0.05	1.91 ± 0.03	7.47 ± 0.12	13.6

при нагревании калориметра с веществом от начальной T_i° до конечной T_f° температуры опыта; ΔH_2° , ΔH_3° и ΔH_4° – энергии, необходимые для нагревания исследуемого образца НБД в кристаллическом (кII или кI) и жидком (ж) состояниях, а также пустого калориметра;

$$\Delta H_2^{\circ} = \int_{T_i^{\circ}}^{T_{tr}^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{кII или кI})dT,$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{T_{tr}^{\circ}}^{T_f^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{кI или ж})dT,$$

$$\Delta H_4^{\circ} = \int_{T_i^{\circ}}^{T_f^{\circ}} C_k dT$$

C_p° (кII), C_p° (кI) и C_p° (ж) – мольные теплоемкости образца НБД в кристаллическом (кII или кI) и жидком (ж) состояниях, C_k – теплоемкость пустого калориметра соответственно. Используя результаты табл. 4, вычислили мольную энтальпию переходов по уравнению

$$\Delta_{tr}H^{\circ} = \left[\Delta H_1^{\circ} - \int_{T_i^{\circ}}^{T_{tr}^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{кII или кI})dT - \int_{T_{tr}^{\circ}}^{T_f^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{кI или ж})dT - \int_{T_i^{\circ}}^{T_f^{\circ}} C_k dT \right] M/m, \quad (2)$$

где M – мольная масса НБД, m – масса исследуемого образца. Среднеарифметический результат приведен в табл. 2.

Энтропию переходов вычисляли по значениям $\Delta_{tr}H^{\circ}$ и T_{tr}° по формуле $\Delta_{tr}S^{\circ} = \Delta_{tr}H^{\circ}/T_{tr}^{\circ}$. Увеличение теплоемкости при переходах определяли графически (рисунок, отрезки CE и FH).

Понижение температуры перехода кII \rightarrow кI изученного НБД (табл. 3) по сравнению с образцом 100%-ной чистоты $\Delta T_{fus}^{\circ} = T_0^{\circ} - T_1^{\circ} = 0.34$ К указывает на наличие в нем примесей. Суммарное содержание примесей $x_2 = 0.81 \pm 0.02$ мол. % вычислили по уравнению Россини [8]:

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T_{fus}^{\circ} (1 + B\Delta T_{fus}^{\circ} + \dots), \quad (3)$$

где A и B – первая и вторая криоскопические константы, вычисленные по полученным нами калориметрическим данным по уравнениям

$$A = \Delta_{fus}H^{\circ}/R(T_{fus}^{\circ})^2 = 0.0242 \text{ К}^{-1}, \quad (4)$$

$$B = 1/T_{fus}^{\circ} - (1/2)\Delta C_p^{\circ}(T_{fus}^{\circ})/\Delta_{fus}H^{\circ} = 0.00372 \text{ К}^{-1}. \quad (5)$$

Подставив численные значения величин в уравнение (3), получили $x_2 = 0.81$ мол. %.

Термодинамические функции. По данным о температурной зависимости теплоемкости НБД в кристаллическом, жидкокристаллическом и жидком состояниях, учитывая данные табл. 2, рассчитали его термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К (табл. 5). При этом зависимость C_p° от T для него экстраполировали от температуры начала измерения C_p° до $T \rightarrow 0$ К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. Получили $n = 6$ и $\theta_D = 135.0$ К; с этими параметрами уравнение (6) описывает температурную зависимость теплоемкости НБД в интервале от 8 до 14 К с погрешностью в среднем $\pm 1.5\%$. При расчете функций полагали, что при $T < 8$ К уравнение (6) с подобранными параметрами n и θ_D воспроизводит теплоемкость изученного соединения с такой же погрешностью. Энтальпию $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и энтропию $S^{\circ}(T)$ вычислили численным интегрированием по кривым $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ рассчитали по значениям $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций

Таблица 3. Зависимость термодинамически равновесных температур тройных точек (T_F° , К) бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена от обратной доли расплава F^{-1}

F^{-1}	Опыт	Расчет	F^{-1}	Опыт	Расчет
3.608	200.73	200.78	1.953	201.38	201.39
3.102	201.00	200.97	1.655	201.48	201.50
2.943	201.06	201.03	1	201.69	201.74
2.508	201.20	201.19	0	202.03	202.11

Таблица 4. Данные опытов по определению энтальпий фазовых переходов бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена методом непрерывного ввода энергии ($p = 101.325$ кПа)

T_i°, K	T_f°, K	$\Delta H_1^\circ, \text{Дж}$	$\Delta H_2^\circ, \text{Дж}$	$\Delta H_3^\circ, \text{Дж}$	$\Delta H_4^\circ, \text{Дж}$	$\Delta_f H^\circ, \text{Дж/моль}$
Переход кII \rightarrow кI						
155.54	214.22	163.5	24.62	8.988	73.47	8182
151.80	225.22	192.6	26.37	17.35	92.51	8174
152.37	235.16	213.4	26.11	25.09	105.4	8243
Переход кI \rightarrow ж						
225.04	277.38	131.5	24.41	20.68	73.00	1950
230.47	275.08	113.9	20.21	18.44	62.35	1869
237.51	279.75	110.1	14.67	23.02	59.32	1905

Таблица 5. Термодинамические функции бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена ($p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж/(K моль)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж/(K моль)}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
Кристалл кII				
5	0.1975	0.00021	0.0658	0.00012
10	1.607	0.0039	0.5212	0.0013
15	4.905	0.0195	1.741	0.0066
20	8.845	0.0529	3.636	0.0198
25	14.72	0.1120	6.244	0.0441
30	19.62	0.1980	9.371	0.0831
40	29.26	0.4443	16.39	0.2114
50	35.37	0.7694	23.62	0.4117
80	47.34	2.029	43.15	1.422
100	51.47	3.017	54.15	2.398
150	66.55	5.951	77.74	5.710
200	84.41	9.723	99.32	10.14
202.03	85.12	9.895	100.2	10.34
Кристалл кI				
202.03	105.3	18.10	140.8	10.34
250	118.5	23.46	164.5	17.68
255.62	120.0	24.13	167.2	18.61
Жидкость				
255.62	133.6	26.04	174.7	18.61
298.15	149.8	32.10	196.6	26.51
350	173.3	40.41	222.2	37.36

опубликована, например, в работе [10]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений термодинамических функций составляет $\sim 2.2\%$ при $T < 20$ К, 0.6% при повышении температуры до 40 К и в области выше 200 К и 0.3% в диапазоне 40–200 К.

Стандартные термодинамические характеристики образования. Логарифм термодинамической константы равновесия реакции образова-

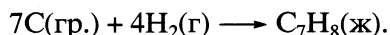
ния НБД из простых веществ при $T = 298.15$ К и стандартном давлении $\ln K_f^\circ = -130.2$, $\Delta_f H^\circ = 213.8 \pm \pm 3.0$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ = -365.7 \pm 1.1$ Дж/(К моль), $\Delta_f G^\circ = 322.8 \pm 3.3$ кДж/моль.

Значение энтальпии образования жидкого НБД взято из [5]. Энтропию образования рассчитали по энтропии НБД (табл. 5) и литературным данным [11] об энтропиях газообразного водоро-

да и кристаллического углерода в форме графита. Функцию Гиббса образования вычислили по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$, логарифм термодинамической константы $\ln K_f^\circ$ – по уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta_f G^\circ = -RT \ln K_f^\circ. \quad (7)$$

Значения полученных величин относятся к процессу



В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: гр. – углерод в форме графита, г – газообразный, ж – жидкий.

Представлялось интересным сравнение термодинамических свойств 2,5-норборнадиена и норборнена (НБ), теплоемкость и термодинамические параметры фазовых переходов которого были изучены ранее [12]. Оказалось, что НБ, так же как и НБД, в области 0–330 К существует в кристаллическом, жидкокристаллическом и жидком состояниях, температуры переходов равны соответственно 130.30 и 319.45 К, энтальпии 4.37 ± 0.04 и 3.48 ± 0.06 кДж/моль, а энтропии 33.5 ± 0.4 и 10.9 ± 0.2 Дж/(К моль).

Полученные результаты дают основание предположить, что мостиковые соединения типа НБ и НБД могут существовать в жидкокристаллическом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 01-03-32061 и 01-03-

33248) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ (решение от 15.01.1996 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 598.
2. *Потанов В.М.* Стереохимия. М.: Химия, 1988. 463 с.
3. *Turner R.B., Meador W.R., Winkler R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4116.
4. *Hall H.K., Smith C.D., Baldt J.H.* // Ibid. 1973. V. 95. № 5. P. 3197.
5. *Steele W.T.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 10. P. 919.
6. *Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шубакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
7. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
9. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
10. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999. 274 с.
11. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
12. *Lebedev B.V., Smirnova N.N., Kiparisova E.G., Makovetsky K.L.* // Makromol. Chem. 1992. V. 193. P. 1399.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.63:541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛОВОГО,
МЕТОКСИФЕНИЛБЕНЗОАТНОГО И АНИСОВОГО ЭФИРОВ
11-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСИУНДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ
В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К

© 2004 г. М. В. Рябков*, Б. В. Лебедев*, Н. Н. Смирнова*, Е. В. Агина**,
С. А. Пономаренко**, Е. А. Макеев**, Н. И. Бойко**, В. П. Шибаев**

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

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

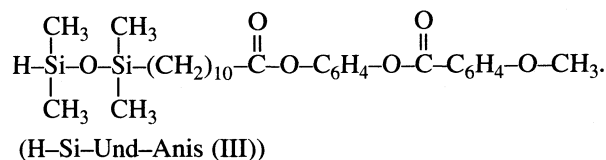
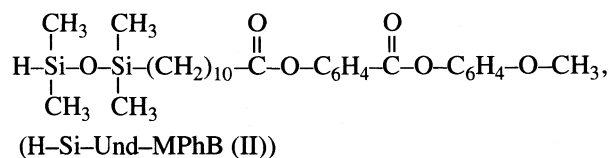
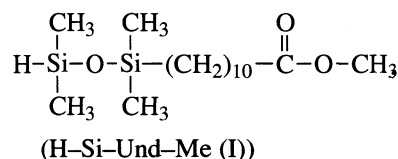
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 12.11.2003 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучены температурная зависимость теплоемкости C_p° , температуры и энтальпии физических превращений метилового, метоксифенилбензоатного и анисового эфиров 11-тетраметилдисилоксиундекановой кислоты в области 6–350 К с погрешностью ~0.2%. Показано, что в изученной области температур исследуемые эфиры существуют в частично кристаллическом и жидком состояниях. По полученным экспериментальным данным рассчитаны их термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)-S^\circ(0)$, $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Оценено влияние изомерии на термодинамические свойства эфиров.

В последние годы все большее внимание исследователей, работающих в таких областях, как химия и физика жидких кристаллов, физикохимия высокомолекулярных соединений, а также супрамолекулярная химия, привлекают жидкокристаллические (ЖК) дендримеры [1–5]. Среди широкого круга изучаемых ЖК-дендримеров выделяются карбосилановые ЖК-дендримеры, что связано с их кинетической и термодинамической стабильностью, а также широкими возможностями изменения их дендритной архитектуры. Синтез карбосилановых ЖК-дендримеров включает в себя два этапа: синтез и модификацию мезогенных групп и присоединение модифицированных мезогенных фрагментов к ранее синтезированному дендритному матрицам.

В связи с исследованием проблемы влияния состава ЖК-дендримеров на их термодинамические свойства данной работе изучены термодинамические свойства метилового (I), метоксифенилбензоатного (II) и анисового (III) эфиров 11-тетраметилдисилоксиундекановой кислоты



Эфиры I–III используются в синтезе карбосилановых ЖК-дендримеров и являются их поверхностным слоем. Нами исследованы температурная зависимость теплоемкости в области 6–350 К, физические превращения в указанной области температур и определены их термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции в облас-

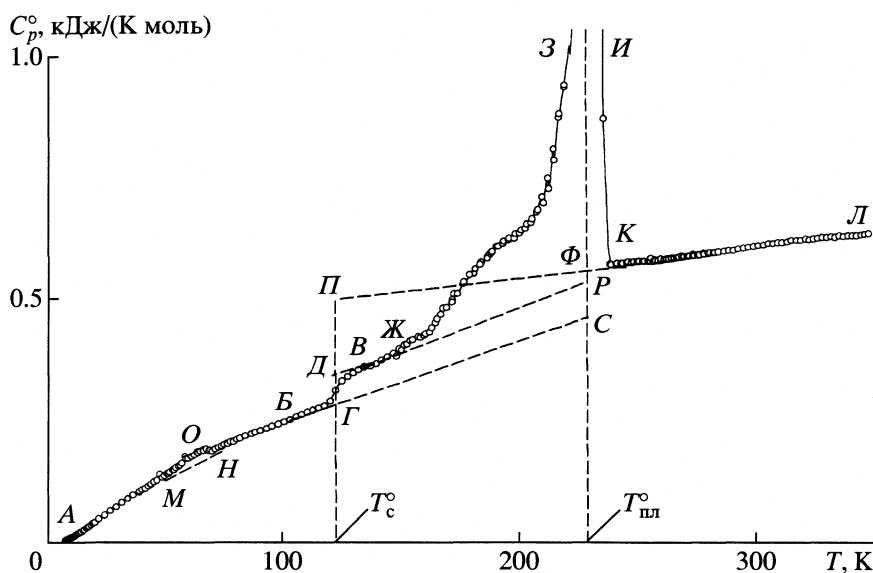


Рис. 1. Теплоемкость эфиров I; АГС – кристаллического, КЛ – жидкого, АБВЖР – частично кристаллического (степень кристалличности 73%), ВВ – теплоемкость в интервале расстеклования аморфной части исследуемого силана, ЖЗИК – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления, МОН – теплоемкость в температурном интервале проявления аномалии, МН – нормальный ход теплоемкости в интервале аномалии (пунктир); ГД – увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части образца, ГП – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного силана; ПФ – теплоемкость переохлажденной жидкости; СР – увеличение теплоемкости при плавлении кристаллической части исследуемого силана, СФ – увеличение теплоемкости при плавлении полностью кристаллического силана; T_c° и $T_{пл}^\circ$ – температуры стеклования и плавления.

ти 0–350 К и оценено влияние изомерии на термодинамические свойства структурных изомеров II и III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы I–III были приготовлены в лаборатории химических превращений полимеров кафедры ВМС МГУ (Москва). Методики синтеза описаны, например, в работах [6, 7]. Полученные соединения I–III очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем (“Merck”, 40/60), элюент толуол–этилацетат (20:1) (прибор KNAUER, колонка “Vertex”). После чего их квалифицировали как “хроматографически чистые”. Структуры изученных образцов подтверждены методами ЯМР ^1H - (прибор “Bruker WP-250”) и ИК-спектроскопии (прибор “Bruker ISF-110”).

Аппаратура и методики измерений. Для изучения теплоемкости C_p° , температур и энтальпий физических превращений в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методики работы аналогичны описанным в [8, 9]. Отметим, что по результатам

калибровок и поверок установлено, что погрешность измерения теплоемкости в этом калориметре составляет ~1.5–2% при гелиевых температурах; 0.4–0.5% в интервале от 10 до 40 К и ~0.2% в области 40–350 К.

При исследованиях в калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра помещали 0.3481×10^{-3} кг I, 0.3285×10^{-3} кг II и 0.3147×10^{-3} кг III. В четырех сериях измерений получено 268 экспериментальных значений C_p° для I, в пяти сериях 277 значений C_p° для II и в семи сериях 272 значения C_p° для III. Теплоемкость образцов, помещенных в калориметрическую ампулу, составляла 50–35% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ и графически так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от соответствующих усредняющих кривых соответствовало точности измерения C_p° . Подъем температуры в опыте был не более 0.5 К в области 6–12 К и 2.5 К в области 12–350 К, поэтому поправок на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ не вводили. Все экспериментальные точки и сглаженные значения теплоемкости I представлены

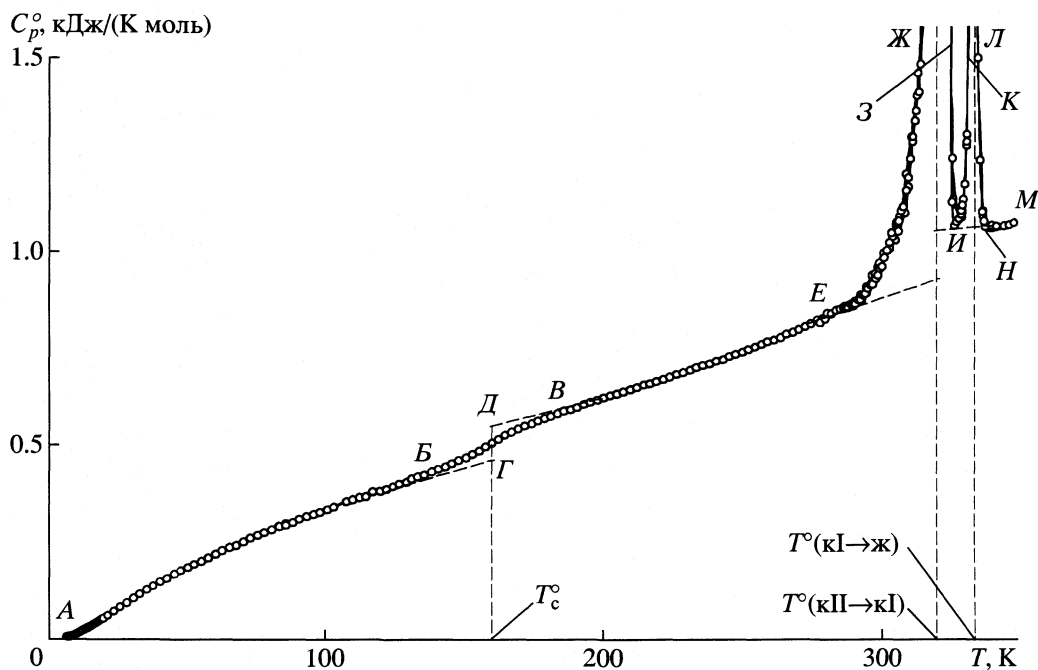


Рис. 2. Теплоемкость эфира III; *АГ* – частично кристаллического (аморфная часть в стеклообразном состоянии, кристаллическая часть в состоянии кП), *ДЕ* – частично кристаллического силана (аморфная часть в высокоэластическом состоянии, кристаллическая часть в состоянии кП), *НМ* – жидкого; *ЕЖЗИ* – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода кристаллической части в форме кП в кІ, *ИКЛН* – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода кристаллической части в форме кІ в жидкость; T_c° – температура расстеклования, $T^\circ(\text{кП} \rightarrow \text{кІ})$ – температура перехода кристаллов кП в кристаллы кІ, $T^\circ(\text{кІ} \rightarrow \text{ж})$ – температура плавления пластических кристаллов кІ с образованием жидкости (ж).

на рис. 1, III – на рис. 2, температурная зависимость теплоемкости II аналогична приведенной для III.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изученной области температуры эфиры I–III существуют в частично кристаллическом и жидком состояниях. При охлаждении образцов от комнатной температуры со скоростью 0.01 К/с (максимально возможной в условиях нашей калориметрической аппаратуры) до температуры начала измерений (6 К) I–III частично кристаллизовались. При последующем нагревании в процессе измерения C_p° в интервале 57–72 К проявлялась аномалия температурной зависимости теплоемкости I, выражающаяся в положительном отклонении ее (кривая *МОН*, рис. 1) от нормального хода кривой (пунктир *МН*). Она воспроизводилась всякий раз при охлаждении и последующем нагревании образца. Природа аномалии не совсем ясна, но, вероятно, ее появление связано с замораживанием при охлаждении и размораживанием при нагревании колебаний каких-либо групп атомов в молекуле. Термодинамические характеристики аномалии: избыточная энтальпия $\Delta H_{\text{изб}}^\circ =$

$= 1.42$ кДж/моль, избыточная энтропия $\Delta S_{\text{изб}}^\circ = 20.6$ Дж/(К моль); избыточное изменение теплоемкости, соответствующее температуре 68 К в интервале аномалии теплоемкости $\Delta C_{p, \text{изб}}^\circ = 30.2$ Дж/(К моль).

Дальнейшее нагревание I, так же как II и III, приводило к расстеклованию их аморфной части: для I в интервале 117–134 К, для II – в интервале 170–200 К, для III – 140–170 К (участки *БВ* на рис. 1 и 2), а затем для I от ~170 К (точка *Ж*, рис. 1) начинался процесс плавления его кристаллической части, которому соответствует кажущаяся теплоемкость (кривая *ЖЗИК*, рис. 1). По завершении процесса плавления теплоемкость жидкости описывается кривой *КЛ* (рис. 1).

При нагревании II и III после расстеклования их аморфной части начиная с $T \approx 290$ К для II и 295 К для III (точка *Е*, рис. 2) наблюдалось резкое увеличение теплоемкости, связанное с переходом кП в кІ (кривая *ЕЖЗИ* на рис. 2). При дальнейшем нагревании вновь наблюдается резкое увеличение теплоемкости, связанное с переходом кІ в жидкое состояние (кривая *ИКЛН* на рис. 2). В остальном температурная зависимость теплоемкости не имела никаких особенностей и значе-

ние C_p° плавно увеличивалось с ростом температуры. Приведенная зависимость $C_p^\circ = f(T)$ воспроизводилась всякий раз при охлаждении и последующем нагревании исследуемых образцов.

Для оценки степени кристалличности исследуемых образцов использовалось известное соотношение [10]

$$\alpha = [1 - \Delta C_p^\circ(\alpha) / \Delta C_p^\circ(\alpha = 0)] \times 100\%, \quad (1)$$

здесь α – степень кристалличности, $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании образца степени кристалличности α (отрезок *ГД* на рис. 2), $\Delta C_p^\circ(\alpha = 0)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного образца (отрезок *ГП* на рис. 1). Графически получили для I: $\Delta C_p^\circ(\alpha) = 54$, $\Delta C_p^\circ(\alpha = 0) = 202$ Дж/(К моль).

Подставив указанные значения $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha = 0)$ в (1), получили $\alpha \approx 73\%$. Для обоих изомеров (II и III) $\alpha \approx 90\%$. Обоснование сделанных экстраполяций для оценки степени кристалличности подробно описано, например, в работах [10–12].

Температуры стеклования $T_c^\circ = 121(\pm 1)$, 188 и 159 К соответственно для I, II и III определены по методу Алфорда и Дола [11] – по перегибу температурной зависимости энтропии.

Термодинамические характеристики фазовых переходов I–III представлены в табл. 1. За температуры переходов приняты температуры, при которых наблюдалось максимальное значение кажущейся теплоемкости в интервалах переходов. Энтальпии плавления найдены как площадь, ограниченная, например для I, линиями *ЖИКФРЖ* (рис. 1) и для III для перехода *кI* → *ж* (*ИКЛНИ*, рис. 2). Энтропии переходов вычислены по формуле:

$$\Delta S_{\text{пер}}^\circ(\alpha) = \Delta H_{\text{пер}}^\circ(\alpha) / T_{\text{пер}}^\circ. \quad (2)$$

Судя по величине $\Delta S_{\text{пер}}^\circ$ в области 326–344 К для II и III, кристаллы *кI* можно отнести к пластическим [13]. Энтропии плавления жидких кристаллов для обоих изомеров в 4–5 раз меньше, чем обычных, что свойственно для пластических кристаллов.

Для расчета термодинамических функций C_p° эфиров I–III (табл. 2) теплоемкость в интервале температур 0–6 К получили экстраполяцией экспериментальных зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ к 0 К по функции теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (3)$$

здесь D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры: для

Таблица 1. Термодинамические характеристики фазовых превращений эфиров I–III ($\Delta H_{\text{пер}}^\circ$, кДж/моль; $\Delta S_{\text{пер}}^\circ$, Дж/(моль К))

Эфир	$T_{\text{пер}}^\circ$, К	$\Delta H_{\text{пер}}^\circ$	$\Delta S_{\text{пер}}^\circ$
кII → кI			
II	322	20.1	62.4
III	324	24.3	74.9
кI → ж			
I	233.3	23.5	100.8
II	331	5.4	16.3
III	334	4.7	14.2

I, II и III значение $n = 7, 8$ и 8 , $\Theta_D = 66.84, 65.38$ и 64.03 К соответственно. С подобранными параметрами уравнение (3) воспроизводит экспериментальные значения C_p° эфиров I–III в интервале 6–15 К с погрешностью в пределах 1.2%. Полагаем, что при $T < 6$ К оно воспроизводит теплоемкость с той же погрешностью.

Энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислена интегрированием по температуре зависимости $C_p^\circ = f(T)$, а $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ – по зависимости $C_p^\circ = f(\ln T)$ (с учетом соответственно энтальпий и энтропий переходов). Функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислена по значениям энтальпий и энтропий при соответствующих температурах. Метод расчета термодинамических функций описан, например, в работах [14, 15].

Было интересно сравнить термодинамические свойства структурных изомеров II и III одинаковой степени кристалличности. Характер и особенности их температурной зависимости теплоемкости одинаковы. Это обусловлено, вероятно, идентичностью структуры их молекул и физических состояний. Как и следовало ожидать, их теплоемкости до T_c° близки между собой: максимальное различие составляет ~6% в области гелиевых температур, в основном же оно находится в пределах 1–2%, причем C_p° (II) всюду ниже, чем C_p° (III).

Различие в пространственной изомерии оказывает существенное влияние на термодинамические параметры физических превращений, так T_c° для III меньше, чем для II на 29 К. Термодинамические параметры перехода *кII* → *кI* выше у III, а *кI* → *ж* – у II (табл. 1). Эти различия связаны, по-видимому, с различным внутримолекулярным взаимодействием соответствующих свободных групп атомов. Отметим и тот факт, что

Таблица 2. Термодинамические функции эфиров I–III (C_p° и S° , Дж/(К моль); H° и G° , кДж/моль)

T, K	C_p°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
H–Si–Und–Me (I) к I (73) + стекло				
5	1.89	0.0021	0.632	0.00079
50	138.1	3.045	99.15	1.912
100	248.5	13.04	233.6	10.32
кI(73) + ж*				
150	388.0	29.09	361.5	25.13
200	475.0	50.68	485.1	46.34
233.3	532.0	67.45	562.6	63.80
жидкое				
233.3	563.1	90.98	700.6	72.48
250	575.2	100.4	739.9	84.51
298.15	607.8	128.9	843.9	122.7
300	609.2	130.1	847.7	124.3
340	629.8	154.9	925.4	159.7
H–Si–Und–MPhB (II) к II (90) + стекло				
5	2.62	0.00331	0.879	0.00110
50	177.7	3.890	126.1	2.416
100	323.8	31.42	528.1	21.40
к II (90) + ж*				
200	611.5	76.81	832.1	89.61
250	745.5	110.8	983.5	135.0
298.15	870.5	149.8	1126	185.8
322	931.2	171.3	1195	213.5
к I (90) + ж*				
322	931.2	191.4	1257	213.5
331	960.0	200.6	1285	224.7
жидкое				
331	1030	206.0	1301	224.7
350	1030	225.6	1359	250.0
H–Si–Und–Anis (III) к II (90) + стекло				
5	2.64	0.00291	0.7820	0.000978
50	181.8	4.026	130.5	2.499
100	333.6	17.13	306.2	13.48
к II (90) + ж*				
200	621.0	64.63	624.9	60.36
250	744.2	98.71	776.5	95.43
298.15	879.2	137.8	919.2	136.3
324	950.6	161.5	995.2	161.0
к I (90) + ж*				
324	950.6	185.7	1070	161.0
334	1050	196.3	1101	171.4
жидкое				
334	978.0	195.4	1099	171.8
350	1050	217.8	1164	189.6

Обозначения состояний: к I и к II – кристаллические (в скобках – степень кристалличности α , %), ж* – переохлажденное жидкое.

у I (модельного эфира) в отличие от II и III отсутствует ЖК-состояние, т.е. замена метильной группы на более объемные анисовую и метилбензотную группы способствует образованию ЖК-состояния в изученных эфирах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-33141, 01-03-32061), Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант № Е00-5.0-260), Минпромнауки РФ и программы Университеты России (грант № 05.03.002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1994А. Т. 36А. № 7. С. 1086.
2. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И. и др. // Там же. 1998. Т. 40А. № 8. С. 1253.
3. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2553.
4. Zhu X.-M., Boiko N.I., Rebrov E.A. et al. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 8. P. 1259.
5. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu. et al. // Ibid. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
6. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43А. № 3. С. 514.
7. Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И. и др. // Там же. 2001. Т. 43А. № 10. С. 1757.
8. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
9. Varushenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
10. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд. ГГУ, 1989. 112 с.
11. Alford S., Dole M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
12. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд. ННГУ, 1999. 274 с.
13. Физика и химия твердого состояния органических соединений/Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 726 с.
14. Lebedev B.V., Kulagina T.G., Ryabkov M.V. et al. // J. Therm. Analysis and Calorimetry. 2003. V. 71. P. 481.
15. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 66.011

**ПРИМЕНЕНИЕ КУБИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕИДЕАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

© 2004 г. А. Ермакова, А. В. Головизин, В. И. Анисеев

*Российская академия наук, Сибирское отделение
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

E-mail: anik@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 28.11.2003 г.

Рассмотрены особенности расчета энтальпии и теплоемкости многокомпонентной смеси в критической области ее параметров при использовании кубических уравнений состояния. Показана возможность описания аномального поведения указанных свойств смеси в сверхкритической области. Приведены примеры, иллюстрирующие поведение парциальных молярных свойств компонентов и усредненных свойств смеси: теплоемкости и энтальпии вблизи критической точки смеси. Установлено влияние неидеальности, свойственной смеси в околокритическом состоянии, на тепловой эффект химических превращений и величину адиабатического разогрева смеси.

Применение сверхкритических растворителей-флюидов для осуществления различных физико-химических процессов вызывает пристальный интерес к исследованию поведения теплофизических и термодинамических свойств как чистых веществ, так и смесей в критической области изменения их параметров. Экспериментально показано, что, например, теплоемкость и вязкость углекислого газа, как и ряда других индивидуальных веществ, в сверхкритической области вблизи критической точки увеличивается с изменением температуры или давления в десятки раз [1]. Для многокомпонентных смесей в критической области следует также ожидать значительных изменений их теплофизических и термодинамических свойств.

Если для некоторых индивидуальных веществ в литературе еще можно найти требуемые зависимости теплофизических и термодинамических свойств в их критической области, полученные экспериментальным путем, то для многокомпонентных смесей требуемого состава таких данных практически нет. Существующие эмпирические методы расчета, например, теплоемкости реальных газов и жидкостей при высоких давлениях и температурах [2], являются приближенными и чрезвычайно громоздкими.

В связи с этим возникает задача получения необходимых данных расчетным путем, с использованием подходящих термодинамических моделей. Вероятно, для выполнения необходимых расчетов могут использоваться кубические уравнения состояния, которые в равной мере пригодны для описания p - V - T -свойств как газов и жидкостей в докритическом состоянии, так и сверхкритичес-

ких флюидов. В настоящей работе для этих целей применяется известное уравнение состояния Редлиха-Квонга-Соаве (РКС) [3].

**ВЫБОР ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМЫ**

В области критической точки многокомпонентная смесь может находиться как в двухфазном, так и в гомогенном – сверхкритическом состоянии. Тем не менее, в рамках поставленной задачи нас интересует только однофазная, сверхкритическая область, находящаяся выше критической точки смеси. Для выявления указанной области необходимо первоначально построить фазовую диаграмму многокомпонентной смеси заданного состава и найти ее критическую точку. Данная задача была решена ранее в работах [4, 5], а в этой работе приводится лишь результат такого расчета в виде фазовой диаграммы на плоскости p - V (рис. 1), построенной для смеси H_2O - CH_3OH - O_2 - CO . Для построения диаграммы использовалось кубическое уравнение состояния РКС. На границе механической устойчивости смеси (линия l) выполняется условие:

$$dp/dV_m = 0 \quad (1)$$

при разных значениях T . Одновременно на вершине кривой выполняется второе условие:

$$d^2 p/dV_m^2 = 0. \quad (2)$$

Внутри области параметров, ограниченной линией l , смесь заданного состава механически неустойчива [6].

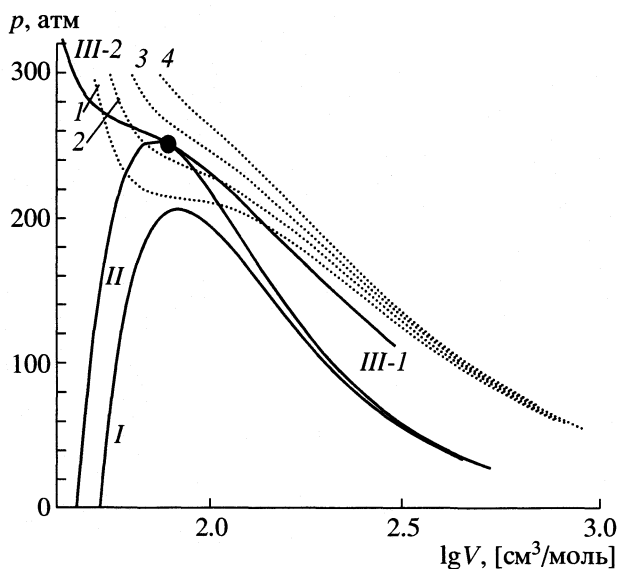


Рис. 1. Фазовая диаграмма модельной смеси (мол.%): H_2O – 96, CO – 2, O_2 – 1, CH_3OH – 1. Изотермы: 1 – 630, 2 – 640, 3 – 650, 4 – 660 (К); I – Линия границы механической устойчивости, II – Спинодаль, III-1 и III-2 – ветви бинодали.

Линия II на фазовой диаграмме является линией спинодали, характеризующей границу так называемой диффузионной устойчивости смеси, вдоль этой линии выполняется условие [6]:

$$\text{StCrit} \equiv \det \left(n_T \frac{d \ln f_i(T, p, y)}{dn_j} \right) = 0. \quad (3)$$

Здесь $f_i(T, p, y)$ – фугитивность i -го компонента смеси как функция температуры, давления и мольного состава смеси, вычисляется по уравнению состояния; $n_T = \sum_j n_j$ – суммарное число молей в системе.

Внутри области, ограниченной линией спинодали, где $\text{StCrit} < 0$, смесь не может быть однофазной и делится на равновесные фазы. Ветви спинодали сходятся в критической точке смеси с координатами: $T_{\text{cmix}} = 643.8$ К, $p_{\text{cmix}} = 250.9$ атм, $V_{\text{cmix}} = 78.3$ см³/моль, положение которой рассчитывается по ранее предложенной методике [5]. Линии III-1 и III-2 представляют собой две ветви бинодали: линии газа и жидкости соответственно. Математическая модель линии бинодали и методика ее расчета подробно описаны в работе [4].

На рис. 1 приведены также характерные изотермы рассматриваемой смеси (линии 1–4). Следует отметить, что для смеси сложного состава в критической точке не выполняется условие (1). На всех изотермах, лежащих выше граничной линии I, выполняется условие механической устойчивости $dp/dV < 0$. В то же время эти изотермы

могут иметь характерные точки перегиба, в которых выполняется также условие (2).

Фазовые переходы на изобарах в области высоких давлений, пересекающих верхнюю ветку бинодали III-2, по терминологии, предложенной П. Эренфестом [7], относятся к фазовым переходам второго рода и характеризуются отсутствием скачкообразного изменения молярного объема на границе III-2. Характеристический кубический полином уравнения состояния РКС в этой области всегда имеет только один действительный корень, определяющий молярный объем смеси, который является непрерывной функцией температуры на выбранной изобаре.

Возможность существования фазовых переходов второго рода вдоль линии III-2 в области параметров $p > p_{\text{cmix}}$, $T \leq T_b(p) < T_{\text{cmix}}$, где $T_b(p)$ – температура пересечения изобары с линией III-2, является особенностью смесей, содержащих “подкритические” компоненты (H_2O , CH_3OH) и “надкритические” компоненты (CO , O_2). Таким образом, выделенная область $p \geq p_{\text{cmix}}$ и $T \geq T_{\text{cmix}}$ соответствует гомогенным сверхкритическим условиям существования многокомпонентной смеси.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАСЧЕТАХ

Функция фугитивности i -го компонента смеси при постоянных T и p связана с парциальной мольной энергией Гиббса соотношением [8]:

$$\bar{G}_i(T, p, y) = G_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln(f_i(T, p, y)/p^\circ), \quad (4)$$

где \bar{G}_i – парциальная молярная энергия Гиббса i -го компонента смеси, кал/моль; $G_i^\circ(T, p^\circ)$ – молярная энергия Гиббса чистого i -го компонента при T и p° . Обычно p° выбирают равным 1 атм, и в таком случае $G_i^\circ(T, p^\circ)$ – молярная энергия чистого компонента в идеально-газовом состоянии при температуре T . Значения $G_i^\circ(T, p^\circ = 1)$ приводятся в справочниках термодинамических величин [9].

Производные свойства парциальной молярной энергии Гиббса:

$$(\partial \bar{G}_i / \partial T)_{p, n} = -\bar{S}_i, \quad (5)$$

$$(\partial^2 \bar{G}_i / \partial T^2)_{p, n} = -(\partial \bar{S}_i / \partial T)_{p, n} = -\bar{C}_{p,i} / T \quad (6)$$

позволяют вычислить интересующие нас парциальные мольные величины – энтропию, энтальпию и теплоемкость с учетом (4)–(6) в виде:

$$\begin{aligned} \bar{S}_i(T, p, y) &= S_i^\circ(T, 1) - \frac{\partial}{\partial T}(RT \ln \bar{f}_i(T, p, y))_{p, y} = \\ &= S_i^\circ(T, 1) - R \ln \bar{f}_i(T, p, y) + \\ &\quad + (RT \partial \ln \bar{f}_i(T, p, y) / \partial T)_{p, y}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{pi}(T, p, y) &= C_{pi}^\circ(T, 1) - T \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_i}{\partial T^2} \right)_{p, y} = \\ &= C_{pi}^\circ(T, 1) - \end{aligned} \quad (8)$$

$$- RT \left[2 \frac{\partial \ln \bar{f}_i(T, p, y)}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \ln \bar{f}_i(T, p, y)}{\partial T^2} \right]_{p, y},$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_i(T, p, y) &= \bar{G}_i(T, p, y) + T \bar{S}_i(T, p, y) = \\ &= H_i^\circ(T, 1) - RT^2 (\partial \ln \bar{f}_i(T, p, y) / \partial T)_{p, y}. \end{aligned} \quad (9)$$

Значения $S_i^\circ(T, 1)$, $H_i^\circ(T, 1)$, $C_{pi}^\circ(T, 1)$, как правило, известны в литературе [9].

Следует обратить внимание, что парциальные молярные величины, определяемые формулами (7)–(9), нельзя уподоблять соответствующим им молярным величинам. Определенное парциальной молярной величины отношение к изменению как экстенсивных, так и интенсивных свойств смеси компонентов (раствора) при изменении числа молей любого компонента при постоянном давлении и температуре. При этом изменение какой-нибудь экстенсивной величины A , вызванное изменением числа молей компонента при постоянных T и p (в пересчете на 1 моль этого компонента), не совпадает в общем случае с молярным значением данной величины для чистого компонента.

По определению [10], парциальной молярной величиной является частная производная от экстенсивной величины A по числу молей одного из компонентов системы n_i при постоянных значениях T , p и числа молей других компонентов n_j :

$$\bar{A}_i \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} = \left[\frac{\partial (n_T A_{\text{mix}})}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j (j \neq i)} \quad (10)$$

[свойство/моль i -го компонента],

где A_{mix} – свойство смеси, отнесенное к одному молю смеси, n_T – суммарное число молей. Таким образом, парциальная молярная величина характеризует приращение соответствующей экстенсивной величины, пересчитанное на 1 моль компонента, введенного в раствор в бесконечно малом количестве. Парциальная молярная величина может принимать значения, которые для молярной величины принципиально исключены, например, парциальный молярный объем и парциальная молярная теплоемкость могут становиться отрицательными. Очевидно, что для чистого вещества

Состав и выход равновесных фаз при 610 К (мол. %)

Компонент	I	II	III
H ₂ O	96.00	96.58	71.75
CO	2.00	1.58	19.63
O ₂	1.00	0.86	6.80
CH ₃ OH	1.00	0.98	1.82
η	100	97.6	2.4
V	45	44	138

Обозначения: I – исходная смесь, II и III – плотная и легкая фазы соответственно; η – выход фазы, мол. %; V – молярный объем, см³/моль.

парциальная молярная величина всегда совпадает с соответствующей молярной величиной:

$$\bar{A}_i = A_i^\circ. \quad (11)$$

Любое экстенсивное свойство смеси A , отнесенное к одному молю смеси, связано с парциальными молярными величинами компонентов соотношением:

$$A_{\text{mix}} = \frac{1}{n_T} \sum_i n_i \bar{A}_i = \sum_i y_i \bar{A}_i, \quad (12)$$

где y_i – мольная доля i -го компонента смеси. Используя соотношение (12), из (7)–(9) находим S_{mix} , H_{mix} , $C_{p\text{mix}}$, т.е. энтропию, энтальпию и теплоемкость, отнесенные к одному молю многокомпонентной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводились с использованием модельной смеси, состав которой указан выше, при давлении $p = 270$ атм в интервале изменения температуры 600–700 К. В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1), в указанный интервал (при $T < 633$ К) входит и двухфазная область смеси. Деление смеси на две фазы в этой области показало (см. таблицу), что состав и молярный объем более плотной (liquid-like) фазы очень близок к составу исходной смеси, выход более легкой фазы (gas-like) невелик, и она обогащена более летучими компонентами.

Следовательно, несмотря на наличие двух фаз, смесь в области левее границы III-2 в предположении о неразрывности термодинамических функций на линии бинодали III-2 можно рассматривать как гипотетическую однофазную смесь. Это подтверждают расчеты, которые показывают, что

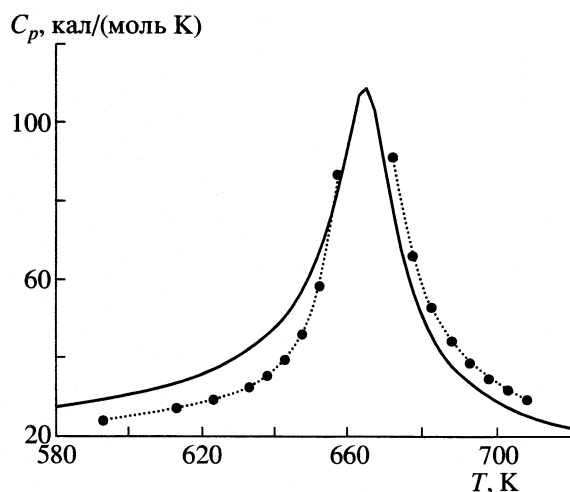


Рис. 2. Зависимость теплоемкости воды от температуры при $p = 270$ атм. Сплошная линия – расчет по уравнению (8), пунктирная линия с точками – табличные данные [11].

зависимость молярного объема смеси во всем выбранном интервале температур непрерывна, т.е. без разрыва производной $(\partial V_{\text{mix}}/\partial T)_p$ на линии бинадаля.

По определению, коэффициент фугитивности i -го компонента смеси определяется по выражению:

$$\Phi_i(T, p, y) = \bar{f}_i(T, p, y)/(py_i). \quad (13)$$

Для всех компонентов $\ln \Phi_i \rightarrow 0$ ($\Phi_i \rightarrow 1$) только при $T \rightarrow \infty$, когда состояние смеси стремится к состоянию идеального газа. Характер температурной зависимости $\ln \Phi_i(T)$ при $p = \text{const}$ определяет знак и значение их первых и вторых производных по температуре и соответственно характер изменения парциальных молярных величин (7)–(9), и в конечном итоге, молярные свойства смеси S_{mix} , H_{mix} , $C_{p\text{mix}}$. Расчеты показывают, что практически на всех зависимостях $\ln \Phi_i$ компонентов реакционной смеси от температуры наблюдаются характерные точки перегиба, в которых изменяется знак вторых производных.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Анализ теоретических моделей показывает [7], что теплоемкость чистого вещества претерпевает разрыв в критической точке. По экспериментальным данным для воды и CO_2 их теплоемкость при приближении к критической точке увеличивается в 10–20 раз [1, 11].

В подтверждение правильности расчетов теплоемкости чистых веществ при использовании уравнения состояния РКС на рис. 2 приведены зависимости теплоемкости воды от температуры при постоянном давлении. Здесь же представле-

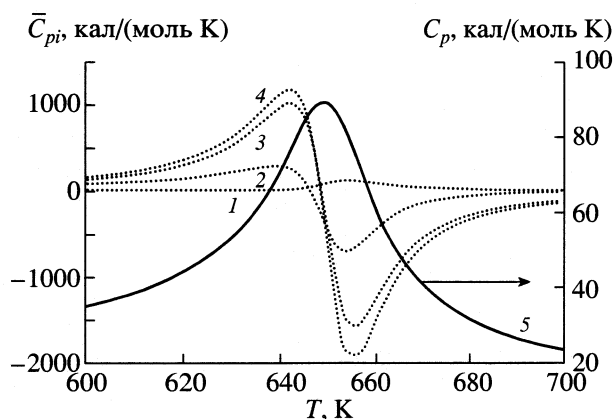


Рис. 3. Зависимости парциальной молярной теплоемкости компонентов ($\bar{C}_{p,i}$) и теплоемкости смеси (C_p) от температуры при 270 атм; 1 – H_2O , 2 – CH_3OH , 3 – O_2 , 4 – CO , 5 – смесь.

ны в виде точек табличные данные [11]. Видно хорошее совпадение расчетных и табличных данных, за исключением области максимумов кривых. Расчет воспроизводит резкий максимум теплоемкости при достижении критической температуры, что дает основание использовать уравнение состояния РКС для расчета теплоемкости в сверхкритической области параметров вещества.

Вернемся к расчету теплоемкости выбранной модельной смеси в гомогенной сверхкритической области через парциальные молярные теплоемкости ее составляющих, вычисляемых с использованием соотношения (8). Зависимости парциальных молярных теплоемкостей компонентов смеси от температуры, приведенные на рис. 3, демонстрируют резкие изменения их значений от положительных в отрицательные при прохождении через критическую температуру смеси. Величина скачка зависит от концентрации и химической природы компонента в смеси. Чем меньше концентрация компонента, тем больше скачок. Для компонента смеси с большой концентрацией (в данном случае воды) его парциальная молярная теплоемкость меняется слабо с температурой.

Теплоемкость смеси, рассчитанная через парциальные молярные теплоемкости ее компонентов по правилу смешения (12), приведенная на рис. 3 (кривая 5), проходит через максимум в области ее критической температуры. Таким образом, аномальное поведение теплоемкости смеси в сверхкритической области поддается количественному расчету с использованием уравнения состояния.

ЭНТАЛЬПИЯ

Парциальная молярная энтальпия компонентов смеси, согласно уравнению (9), рассчитывается через первые производные коэффициента фугитивности по температуре. На рис. 4 представлены зависимости парциальных молярных энтальпий компонентов выбранной смеси и суммарной молярной энтальпии смеси от температуры при постоянном давлении. В области параметров, в которой совершается фазовый переход второго рода, первые производные не имеют разрыва ни при критической температуре смеси, ни на границе области двухфазности. В то же время при критической температуре смеси они проходят через максимум. Как результирующий эффект энтальпия смеси (рис. 4, кривая 5) с ростом температуры непрерывно возрастает с большим градиентом в области критической температуры. Величина избыточной энтальпии, определенная как разность между энтальпией реальной смеси и энтальпией смеси, рассчитанной в идеально-газовом приближении:

$$\Delta H_{\text{mix}} = H_{\text{mix}}(T, p, y) - H_{\text{mix}}^{\circ}(T, 1), \quad (14)$$

отрицательна, а по абсолютному значению максимум $|\Delta H_{\text{mix}}|$ составляет ≈ 6 ккал/моль и с ростом температуры уменьшается.

Тепловой эффект химических превращений в сверхкритической среде должен зависеть от характера изменения парциальных молярных энтальпий компонентов смеси и их величины. Для расчета зависимости теплового эффекта химических превращений от температуры в сверхкритических условиях использовалась "равновесная" модель, когда исходная смесь заданного состава при выбранных температурах и постоянном давлении достигает своего термодинамического равновесия. Для решения этой задачи рассматривается термодинамическая модель, основанная на минимизации функции энергии Гиббса:

$$G(T, p, y) = \sum_{i=1}^{N_s} n_i \bar{G}_i(T, p, y) = \sum_{i=1}^{N_s} n_i (G_i^{\circ}(T, 1) + RT \ln f_i(T, p, y)) \xrightarrow{T, p} \min \quad (15)$$

при ограничениях на баланс химических элементов:

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}^0 - \mathbf{n}) = 0, \quad (16)$$

где \mathbf{A} – атомная матрица размерностью $(N_A \times N_s)$, N_A – число химических элементов разного сорта в системе, N_s – число компонентов. Через \mathbf{n}^0 и \mathbf{n} обозначены N_s -мерные векторы исходных и конечных (равновесных) молярных чисел. В список

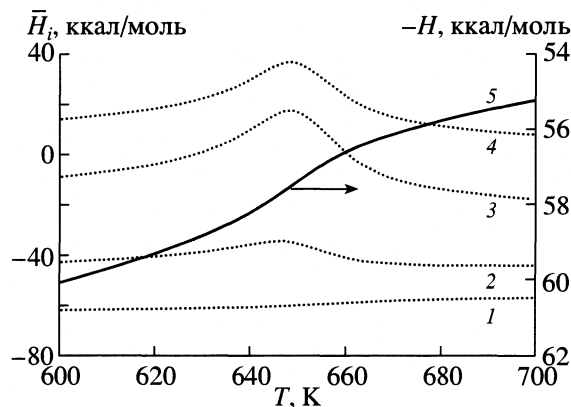


Рис. 4. Зависимости парциальной молярной энтальпии компонентов (\bar{H}_i) и энтальпии смеси (H) от температуры при 270 атм; 1–5 – см. рис. 3.

компонентов дополнительно к компонентам модельной смеси включены CO_2 и H_2 как ожидаемые продукты реакции. Молярные числа в векторе \mathbf{n}^0 приняты равными соответственно 96, 1, 1 и 2 для H_2O , CH_3OH , O_2 и CO . Задача состоит в нахождении вектора равновесных молярных чисел \mathbf{n}^{eq} , минимизирующей функцию (15) с ограничениями (16). Задача (15) и (16) решалась при постоянном давлении и дискретно разных температурах, т.е. дополнительными условиями ее решения являются:

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const}. \quad (17)$$

Метод решения поставленной выше задачи детально описан в работе [12]. Тепловой эффект равновесных превращений Q^{eq} в сверхкритическом флюиде рассчитывался по соотношению:

$$Q^{\text{eq}}(T, p), \text{ ккал/моль } \text{O}_2 = - \left(\sum_i n_i^{\text{eq}} \bar{H}_i(T, p, y^{\text{eq}}) - \sum_i n_i^0 \bar{H}_i(T, p, y^0) \right), \quad (18)$$

где y^0 и y^{eq} – соответствующие молярные составы исходной и равновесной смеси. Для расчета \bar{H}_i реального газа использовалось уравнение (9). Для сравнения выше поставленная задача решалась в идеально-газовом приближении, когда вместо функции $RT \ln f_i(T, p, y)$ в уравнении (15) используется функция $RT \ln(py_i)$, т.е. $\Phi_i(T, p, y) = 1$.

На рис. 5 сравниваются зависимости теплового эффекта, рассчитанного с учетом свойств сверхкритического флюида (Q^{eq}) и идеально-газовом приближении (Q_{id}^{eq}), от температуры. Видно существенное отличие Q_{id}^{eq} и Q^{eq} , проявляющееся главным образом в сильной зависимости Q^{eq}

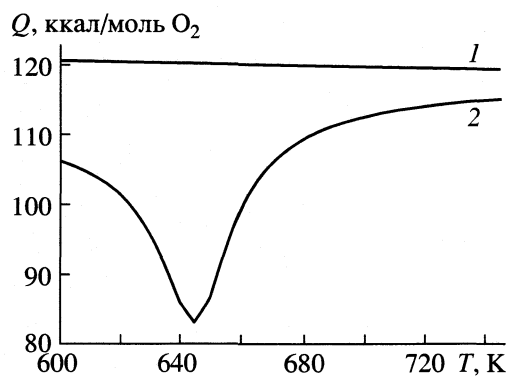


Рис. 5. Изменение теплового эффекта равновесных химических превращений модельной смеси от температуры при 270 атм; 1 – расчет в идеально-газовом приближении, 2 – с учетом неидеальности.

от температуры в критической области параметров смеси.

Адиабатический разогрев. Для расчета температуры адиабатического разогрева смеси T_{ad} при равновесных химических превращениях можно воспользоваться моделью (15), (16) при постоянном давлении и выполнении условия:

$$F \equiv \sum_{i=1}^{N_s} n_i^0 \bar{H}_i(T^0, p, y^0) - \sum_{i=1}^{N_s} n_i^{eq} \bar{H}_i(T_{ad}, p, y^{eq}) = 0. \quad (19)$$

В такой постановке задачи T_{ad} является искомой неизвестной величиной наряду с равновесным составом, получаемым при $T = T_{ad}$. Задача минимизации (15) совместно с условиями (16) и (19) при $p = \text{const}$ решалась методом гомотопии [12], когда в качестве функции гомотопии используется уравнение (19), а в качестве параметра продолжения – температура. Характер изменения функции (19) от температуры, рассчитанной по неидеальному и идеальному вариантам решения задачи, представлен на рис. 6. Точки пересечения кривых с осью абсцисс при $F(T) = 0$ соответствуют температуре адиабатического разогрева. При $T^0 = 600$ К для идеального варианта $T_{ad} = 734.4$ К и $T_{ad} = 633.0$ К для неидеального.

Различие в ~ 100 К между адиабатической температурой, рассчитанной в идеально-газовом приближении, и реальной свидетельствует о необходимости применения предложенных моделей для расчета теплофизических и термодинамических свойств реакционных смесей. Следует обратить внимание, что при замене воды в рассматриваемой смеси на другие вещества, например, азот, критические параметры которого значительно отличаются от воды, при прочих равных условиях

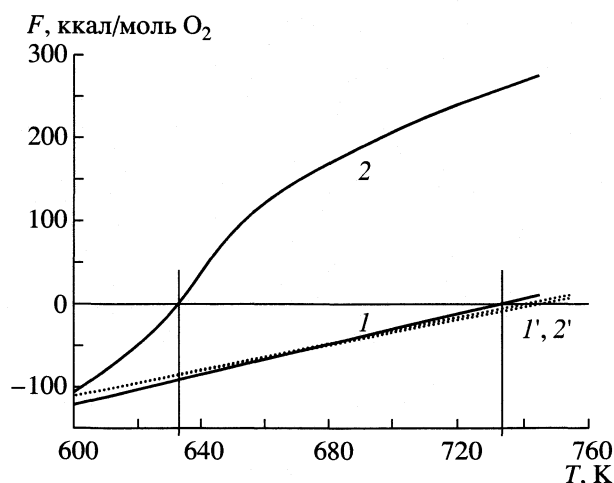


Рис. 6. Функция F (уравнение (19)) для определения температуры адиабатического разогрева при равновесных химических превращениях модельной смеси; $p = 270$ атм; 1 – расчет в идеально-газовом приближении, 2 – с учетом неидеальности; 1' и 2' – то же при замене воды на азот в реакционной смеси.

не проявляются выше полученные эффекты сверхкритического растворителя. Термодинамическое состояние смеси при этом сильно удалено от его критического состояния. Результаты такого расчета представлены пунктирными линиями на рис. 6. Кривая 1' соответствует идеально-газовому варианту расчета, а кривая 2' рассчитана с учетом неидеальности.

Таким образом, показана возможность применения термодинамической модели на основе уравнения состояния РКС для расчета теплофизических свойств сложных смесей в критической области параметров. Существенное различие в значениях теплового эффекта и адиабатической температуры, рассчитанных по идеально-газовому приближению и по неидеальной модели, свидетельствует о необходимости применения последней в практических расчетах.

Работа выполнена при поддержке грантов МНТЦ № 2383 и РФФИ № 01-03-32 866.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кессельман П.М., Котляревский П.А., Каменецкий В.П. Теплофизические свойства двуокиси углерода в околокритической области // Тр. Всесоюз. научно-техн. конф. по термодинамике. Сб. докл. секции "Термодинамика фазовых переходов и теплофизические свойства веществ". Л.: Изд. ЛТИХП, 1970.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982.
3. Soave G. // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. P. 1197.

4. *Ермакова А., Аникеев В.И.* // ТОХТ. 2000. Т. 34. № 1. С. 57.
5. *Yermakova A., Anikeev V.I.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 5. P. 1453.
6. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
7. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
8. *Sandler S.I.* Chemical and Engineering Thermodynamics. N.Y. etc.: John Wiley & Sons Inc., 1999.
9. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Pt I–II. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (Federal Republic of Germany), 1989.
10. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия при высоких давлениях. Изд. 2-е, пер. доп. М.; Л.: Госхимиздат, 1952.
11. *Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969.
12. *Ермакова А.* Методы прикладной термодинамики, применяемые при математическом моделировании химических процессов и реакторов. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, 2002.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 577.3:541.64:541.123

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВОЗМОЖНЫХ
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ РАСТВОРА
ВОДА–БИОПОЛИМЕР–ЭЛЕКТРОЛИТ ПРИ ВАРИАЦИЯХ
КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

© 2004 г. С. П. Рожков

Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

E-mail: rozhkov@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

С целью исследования условий возникновения в растворах белков их надмолекулярных динамических образований (кластеров) проведен анализ термодинамической устойчивости модельной системы вода – биополимер – электролит. Получено аналитическое выражение коэффициента устойчивости системы $(\partial\mu_1/\partial m_2)_{m_3}$, где μ_1 – химический потенциал воды, m_2 и m_3 – молярные концентрации биополимера и электролита, соответственно. Из него получены уравнения спинодали и двух квазиспинодалей, соответствующих критическому и закритическим фазовым переходам в различные структурно-динамические состояния раствора, связывающие критический состав системы $(m_2/m_3)_{кр}$ со специфическими характеристиками биополимера, $(m_2/m_3)_{кр} = f(v, z, \Delta)$, где v – число ионов электролита, взаимодействующих с биополимером, z – его заряд, Δ – функция изменения коэффициента активности электролита от концентрации. Установлено, что спинодаль и квазиспинодали сходятся в сверхкритической точке фазовой диаграммы $(m_2/m_3)_{кр} = 2/v$, после прохождения которой становятся возможными различные пути дальнейшей эволюции системы. Показано, что в области одной из квазиспинодалей в узком диапазоне концентрации электролита создаются наиболее благоприятные условия для возникновения зародышей кристаллической фазы.

В последние годы значительные усилия направлены на понимание механизма образования зародышей кристаллов белков [1] и поиск критерия, который позволял бы предсказывать вероятные свойства будущих кристаллов на основе данных анализа разбавленных растворов биополимеров [2–4]. Экспериментальные данные показывают [5–9], что появлению зародышей предшествуют весьма сложные процессы, связанные с возникновением сил притяжения между макромолекулами в недонасыщенных растворах. При этом образуются концентрационные неоднородности, которые иногда называются белковыми кластерами [10–12], микрокоацерватами [13], различными олигомерами [14], либо их интерпретируют в терминах возникновения трехмерной пространственной сетки, обусловленной существованием потенциала притяжения [5].

Часто возникновение кластеров удается описать в рамках формализма фазовых переходов типа жидкость–жидкость [15–20]. Образование кластеров – не уникальное явление для белков и других биополимеров, оно наблюдалось неоднократно в коллоидных полиэлектролитных системах [21], простых ионных растворах, в ионных полимерах, тонких пленках [22], в коллоидных кристаллах в метастабильном состоянии [23]. Существование

кластеров допускает наличие сил притяжения в растворах одноименно заряженных частиц, что не согласуется с классическими представлениями. Предполагается, что эти силы имеют чисто электростатическую природу и отличны от рассматриваемых в теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [24–27], а их происхождение обусловлено периодичностью расположения заряженных частиц и противоионов с разной плотностью распределения.

Кластеры не являются стабильными агрегатами в обычном понимании, поскольку образуются без участия гидрофобных взаимодействий, и макромолекулы в них разделены прослойками растворителя. Возможно, что после длительного индукционного периода в условиях слабого пересыщения некоторые кластеры начинают трансформироваться с освобождением воды из зоны гидрофобных контактов, и образуются зародыши кристаллов [5]. Впрочем, пока не сложилось однозначного мнения об их возможной роли в механизме кристаллизации [28, 29]. Остается открытым вопрос о тех концентрационных и температурных условиях, в которых можно ожидать возникновение кластеров, а также взаимосвязи этих условий со специфическими характеристиками биополимера. Это обусловлено экспериментальными труднос-

тями в построении фазовых диаграмм растворов белков и отсутствием общих принципов их построения, поскольку большое число факторов определяет механизм взаимодействия в растворах макромолекул [1].

Цель работы – аналитическое построение фазовой диаграммы гипотетического раствора вода – биополимер – электролит, позволяющей определить условия возникновения разных форм структурно-динамической организации растворов (включая кластерную), границ устойчивости и фазовых переходов между различными формами структурной организации, с учетом некоторых специфических характеристик биополимера и электролита.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Можно подойти к проблеме построения фазовой диаграммы с позиции критических и закритических явлений в растворах [30], на основе анализа детерминанта устойчивости по отношению к процессам диффузии модельной трехкомпонентной системы вода – биополимер – электролит [31, 32]. Система теряет термодинамическую устойчивость, и флуктуации концентрации компонент возрастают (но еще без изменения агрегатного состояния), если $\delta^2 G = 0$, где G – энергия Гиббса:

$$\delta^2 G = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_j} \right) \delta m_i \delta m_j = 0. \quad (1)$$

Здесь $\partial G / \partial m_i = \mu_i$ – химический потенциал компонентов раствора (μ_1 – воды, μ_2 – биополимера, μ_3 – электролита), m_1, m_2, m_3 – их молярные концентрации. На спинодали (границе устойчивости) детерминант устойчивости, состоящий из коэффициентов уравнения (1), равен нулю [33]:

$$|\partial^2 G / \partial m_i \partial m_j| = 0. \quad (2)$$

Раскрывая (2), с учетом отношения взаимности $\partial \mu_i / \partial m_j = \partial \mu_j / \partial m_i$ и условия равенства нулю главных миноров детерминанта (2), получим

$$\begin{aligned} (\partial \mu_1 / \partial m_2)_{T, p, m_3} = \\ = (\partial \mu_2 / \partial m_3) (\partial \mu_1 / \partial m_3) (\partial \mu_3 / \partial m_3)^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $(\partial \mu_1 / \partial m_2)$ – один из характеристических коэффициентов устойчивости [30].

Выражения для производных химических потенциалов по концентрациям соответствующих компонентов можно получить из термодинамиче-

ской теории многокомпонентных систем Скэтчарда [34]:

$$\begin{aligned} \partial \mu_2 / \partial m_3 &= RT(-z^2 m_2 / 2m_3^2 \epsilon + \beta_{23}), \\ \partial \mu_3 / \partial m_3 &= RT(2/m_3 \epsilon + \beta_{33}), \\ \epsilon &= 1 - (z m_2 / 2m_3)^2, \\ \beta_{23} &= (-v / 2m_3)(2 + \beta_{33} m_3), \end{aligned} \quad (4)$$

где z – заряд биополимера, $\beta_{33} = \partial \ln \gamma_3 / \partial m_3$, γ_3 – коэффициент активности соли, v – количество ионов электролита, взаимодействующих с биополимером. Из уравнения Гиббса–Дюгема для раствора электролита следует [35], что $\partial \mu_1 / \partial m_3 \approx -(2RT/m_1)(1 + m_3 \beta_{33})$. Параметр $m_3 \beta_{33}$ в приближении теории Дебая–Хюккеля, с учетом эмпирических поправок на большие концентрации электролита, которые необходимы для физиологически важных солей, имеющих параболическую зависимость коэффициента активности от концентрации электролита, равен

$$m_3 \beta_{33} \approx -m_3 \frac{\partial}{\partial m_3} \left(\frac{A \zeta^{1/2}}{1 + r \beta \zeta^{1/2}} - \sum \alpha_i \zeta^i \right) \equiv \Delta. \quad (5)$$

Здесь ζ – ионная сила, r – дебаевский радиус иона, β и A – параметры, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости, α_i – экспериментальные константы. Для конкретного раствора NaCl при 25°C параметр Δ можно оценить как [36]

$$\Delta \approx - \frac{0.6 m_3^{1/2}}{(1 + 1.55 m_3^{1/2})^2} + 0.025 m_3 + 0.042 m_3^2. \quad (6)$$

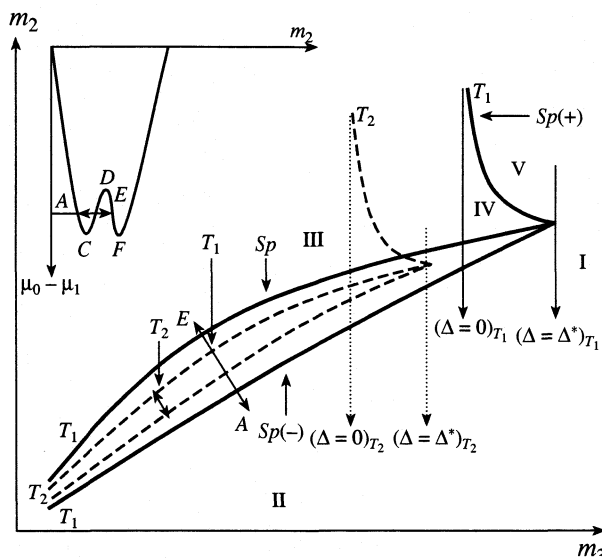
После подстановок уравнений (4) в уравнение (3) получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} \right) = \\ = RT \frac{(m_2^2 - 2m_3 m_2 / v(2 + \Delta) - 2m_3 / z^2)}{4m_3^2(2 + \Delta) - \Delta z^2 m_2^2} (1 + \Delta). \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнения (7) и условия $(\partial \mu_1 / \partial m_2) = 0$ можно получить уравнение спинодали на фазовой диаграмме, т.е. линии, разграничивающей область неустойчивых состояний раствора от устойчивых и метастабильных и представляющей собой совокупность экстремумов изотерм изменения химического потенциала воды от концентрации биополимера при соответствующей концентрации электролита как параметра [32]:

$$\left(\frac{m_2}{m_3} \right) = 2 \frac{1 + [1 + (2 + \Delta)^2 v^2 / z^2]^{1/2}}{v(2 + \Delta)}. \quad (8)$$

Выражение (8) характеризует совокупность критических фазовых переходов на фазовой диаграмме



Фазовая диаграмма водно-солевого раствора биополимера в координатах молярных концентраций компонентов: m_2 – биополимера, m_3 – электролита; Sp – спинодаль, $Sp(+)$ и $Sp(-)$ – квазиспинодали; $A \longleftrightarrow E$ – точки на бинаодали, отражающие квазиравновесие двух “фаз”: раствора мономеров биополимера и их кластеров; T_1 и T_2 – температуры раствора и соответствующие им изменения в положении характеристических линий, причем $T_1 > T_2$. Римскими цифрами обозначены зоны, различающиеся по морфологии возникающих структур раствора как описано в тексте; Δ^* – концентрация электролита, при которой достигается максимальная (коллоидная) растворимость биополимера, $\Delta = 0$ – концентрация электролита, при которой достигается истинная растворимость биополимера (в равновесии с кристаллической фазой). На вставке: изотермы изменения химического потенциала воды $\mu_0 - \mu_1$ от концентрации биополимера m_2 при $m_3 = \text{const}$, D – критическая точка, принадлежащая спинодали; точки C и F принадлежат квазиспинодалям (–) и (+) соответственно.

между молекулярным раствором биополимера и кластерной организацией раствора биополимеров. При этом устанавливается однозначное соответствие между концентрациями биополимера и электролита, зависящее от характеристик биополимера z и v , а также от активности электролита Δ . К критической линии примыкает бинадаль как линия фазового равновесия мономер \longleftrightarrow кластер. Она не имеет аналитического выражения, но обнаруживается экспериментально [30].

Система также теряет устойчивость, $(\partial \mu_1 / \partial m_2) = 0$, и в том случае, если

$$(1 + \Delta) = 0 \quad (9)$$

в уравнении (7). Этот вариант реализуется для солей, имеющих монотонно убывающий коэффициент активности ($\alpha_i < 0$ в уравнении (5)) и высокую ионную силу (многозарядные ионы). Вероятно, поэтому они являются хорошими “высаливателями”.

Согласно термодинамической теории непрерывных фазовых переходов [30], в системе также возможны закритические фазовые переходы и квазиспинодаль, на которой флуктуации концентрации компонентов достигают наибольшего развития, и система представляет собой особое мезофазное состояние, не теряя при этом макроскопической однородности. Квазиспинодаль можно получить из условия $(\partial^2 \mu_1 / \partial m_2^2) = 0$. После дифференцирования уравнения (7) получаем уравнение квазиспинодали:

$$\left(\frac{m_2}{m_3}\right) = 2 \frac{v(2 + \Delta)}{\Delta z^2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{\Delta z^2}{(2 + \Delta)v^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (10)$$

с двумя решениями, причем оба имеют физическое значение. Знак (+) соответствует (+)-квазиспинодали ($Sp(+)$), которая реализуется при увеличении концентрации биополимера, а знак (–) описывает квазиспинодаль ($Sp(-)$), которая реализуется при разбавлении раствора. Различие между квазиспинодалями иллюстрируется на вставке к фазовой диаграмме на рисунке, на которой представлены изотермы изменения химического потенциала воды μ_1 от концентрации биополимера m_2 . Здесь точка D (как критическая) принадлежит спинодали, точка C лежит на $Sp(-)$, точка F лежит на $Sp(+)$ и $T_2 < T_1$. Буквами A и E обозначены точки, принадлежащие бинадали, на которой наблюдается квазиравновесие $A \longleftrightarrow E$ двух “фаз” раствора с одинаковым химическим потенциалом воды, но с разной концентрацией биополимера. Большая из них соответствует концентрации макромолекул в кластере. Поскольку макромолекулы гидратированы, кластерам и мономерам биополимера можно противопоставить два типа гидратной оболочки как две псевдофазы воды, находящиеся в квазиравновесии с объемной водой раствора. В критической точке в водной части системы наблюдается критический фазовый переход двух типов гидратации, соответствующих мономерам и кластерам [32].

Как отмечалось ранее [32], концентрация электролита в кластере и в растворе также будет различна, и вокруг кластеров может формироваться двойной электрический слой (ДЭС), если радиусы гидратации анионов и катионов будут различаться.

Из уравнения (10) следует, что квазиспинодаль определена при условии $\Delta \leq 2v^2/(z^2 - v^2)$, причем в случае знака равенства спинодаль и две квазиспинодали (вместе со всеми (квази)бинаодалями) сходятся в сверхкритической точке с координатами $(m_2/m_3) = 2/v$. Это накладывает ограничение на концентрацию электролита, выше которой начинается неконтролируемая агрегация (“высаливание” или преципитация).

Из уравнения (7) также следует, что при условии

$$\left(\frac{m_2}{m_3}\right) = \frac{2}{z} \left(\frac{2 + \Delta}{\Delta}\right)^{1/2} \quad (11)$$

величина $(\partial\mu_1/\partial m_2) = \infty$ и $(\partial^2\mu_1/\partial m_2^2) = \infty$, что характеризует предельно устойчивую в данных условиях фазу [30]. В нашем случае это может быть кристаллическая фаза. Совпадение характеров поведения уравнения (10) для (+)-квазиспинодали и уравнения (11) свидетельствует о том, что эти закритические фазовые переходы $Sp(+)$, флуктуационные по своей природе, могут заканчиваться образованием зародыша кристалла биополимера и происходят в узком диапазоне изменения концентрации электролита (рисунок).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведена теоретическая фазовая диаграмма системы, моделирующей водно-солевой раствор биополимера, построенная на основе уравнений (8) и (10), в плоскости изменения концентрации биополимера (m_2) и электролита (m_3). Для упрощения взят 1:1-электролит. Концентрация воды изменяется перпендикулярно плоскости рисунка, и ее изменениями пренебрегаем. Римскими цифрами показаны зоны фазовой диаграммы, различающиеся по морфологии надмолекулярных образований биополимера и характеру взаимодействий между макромолекулами в соответствии с имеющимися в литературе данными. Цифра I соответствует зоне агрегации или преципитации биополимера и выделения воды в отдельную фазу (синерезис). Зона II соответствует раствору биополимера. Зона III представлена гелеподобными фрактальными структурами, возникающими вследствие диффузионно ограниченной кластер-кластерной ассоциации. Зона IV, ограниченная $Sp(+)$, $Sp(-)$ и вертикальной линией, соответствующей по концентрации электролита условию $\Delta = 0$, характеризуется интенсивным развитием флуктуаций концентрации биополимера, которые достигают максимума на (+)-квазиспинодали. При этом некоторые из них могут достигать размеров, соответствующих зародышу кристалла. Наконец, зона V соответствует кристаллической фазе. Для упрощения рисунка не представлены не имеющие аналитического вида бинодали и квазиспинодали, примыкающие к соответствующим спинодалям и отражающие возможные квазиравновесия сосуществующих фаз по типу мономер \longleftrightarrow кластер \longleftrightarrow зародыш [32].

На основе фазовой диаграммы (рисунок) можно качественно проследить роль температуры, состава раствора, индивидуальных характеристик биополимера и электролита в образовании белковых кластеров и зародышей новой фазы. Кристаллизация с участием белковых кластеров име-

ет определенные преимущества в том, что вращательная и конформационная подвижность белков в кластере слабо ограничена. Это позволяет им принять оптимальное взаимное расположение с минимумом энергии Гиббса еще в растворе, причем главная роль в распределении сил взаимодействия будет принадлежать не столько гидрофобным связям, сколько водородным и электростатическим [5]. И лишь после длительного индукционного периода по мере исчезновения прослоек воды между неполярными участками поверхности макромолекул, связанного с преодолением активационного барьера, начинают доминировать гидрофобные взаимодействия, и кластер превращается в зародыш. Для его роста необходимо наличие индивидуальных макромолекул белков, которые, наряду с существующими, могут появляться при разрушении оставшихся белковых кластеров в окрестности растущего зародыша [5].

В соответствии с предлагаемым подходом можно сделать следующие выводы.

1. Возникновение различных типов структурной гетерогенности в растворах биополимеров можно объяснить не только на основе потенциала взаимодействия между макромолекулами, но и взаимодействия биополимер – растворитель, так как изменение химического потенциала воды определяет направление процесса.

2. Параметром, определяющим морфологию возможных структурных состояний раствора биополимера, является отношение концентраций биополимера и электролита. В работе [37] на примере водно-солевых растворов сывороточного альбумина человека с NaCl рассмотрено формирование фрактальных структур в процессе диффузионно-ограниченной агрегации при фазовом расслоении многокомпонентных растворов на твердой подложке и проведено сравнение результатов физического и компьютерного экспериментов. При этом установлено, что морфология образующихся в заданных термодинамических условиях агрегатов определяется соотношением концентраций кристаллизующихся компонентов раствора. При увеличении концентрации белка наблюдается переход от скелетных форм к дендритным с характерными изменениями морфологии. Сделан вывод, что основным управляющим параметром процесса при фиксированной температуре оказывается относительная начальная концентрация двух кристаллизующихся компонентов раствора, и поэтому могут быть получены агрегаты с заранее заданной морфологией.

3. Получение качественных кристаллов биополимера возможно лишь в узком диапазоне изменения электролита. Так, в работе [38] исследовался рост кристалла лизоцима в водно-солевом растворе при концентрации лизоцима 30 мг/мл. Было обнаружено, что при концентрации NaCl

менее 3% не наблюдается ни роста кристалла, ни образования преципитата. При концентрации соли более 5% наблюдается только преципитация. Лучшие условия для роста кристалла белка – в диапазоне концентрации NaCl между 3.75 и 4.0%. Таким образом, для образования качественных кристаллов при заданной концентрации белка должна существовать оптимальная концентрация соли, что соответствует развиваемым здесь представлениям.

4. Параметр Δ зависит от температуры и диэлектрической проницаемости, поэтому их варьированием можно влиять на кристаллизацию, что широко используется в практике. На рисунке для сравнения приведены спинодали при разных температурах (температурные зависимости коэффициентов уравнения (5) взяты из [39]). Видно, что растворимость сначала увеличивается с ростом ионной силы, причем с ростом температуры возрастает доля “коллоидной” растворимости. В диапазоне больших концентраций электролита температурная зависимость положения характеристических линий имеет минимум в диапазоне промежуточных концентраций биополимера, что характеризует ее как систему с нижней критической температурой растворения. Поэтому с понижением температуры растворимость биополимера в солевых растворах должна возрастать, что не противоречит существующим фактам [1].

Таким образом, анализ критических и закритических фазовых переходов в модельной системе вода–биополимер–электролит позволил построить фазовую диаграмму, которая выявила совокупность условий, необходимых для образования как кластеров, так и зародышей кристаллической фазы биополимера в солевых растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32473).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McPherson A. // Eur. J. Biochem. 1990. V. 189. P. 1.
2. George A., Wilson W.W. // Acta Cryst. 1994. V. D50. P. 361.
3. Bonnete F., Finet S., Tardieu A. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 196. P. 403.
4. Neal B.L., Asthagiri D., Lenhoff A.M. // Biophys. J. 1998. V. 75. P. 2469.
5. Igarashi K., Azuma M., Kato J., Ooshima H. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 204. P. 191.
6. Boyer M., Roy M.-O., Jullien M. et al. // Ibid. 1999. V. 196. P. 185.
7. Tardieu A., Le Verge A., Malfois M. et al. // Ibid. 1999. V. 196. P. 193.
8. Ebel C., Faou P., Zaccai G. // Ibid. 1999. V. 196. P. 395.
9. Niimura N., Minezaki Y., Ataka M., Katsura T. // Ibid. 1995. V. 154. P. 136.
10. Giordano R., Grasso A., Wanderlingh E., Wanderlingh U. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1991. V. 84. P. 487.
11. Petitt P., Edwards M.E., Forciniti D. // Eur. Biophys. J. 1997. V. 243. P. 415.
12. Petrova G.P., Petrusevich Yu.M., Evseevicheva A.N. // Gen. Physiol. Biophys. 1998. V. 17. P. 97.
13. Miyakawa K., Totoki M., Kaibara K. // Biopolymers. 1995. V. 35. P. 85.
14. Verheul M., Pedersen J.S., Roefs S.P.F.M., de Kruif K.G. // Ibid. 1999. V. 49. P. 11.
15. Schurtenberger P., Chamberlin R.A., Thurston G.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 2064.
16. Kaibara K., Watanabe T., Miyakawa K. // Biopolymers. 2000. V. 53. P. 369.
17. Lomakin A., Asherie N., Benedek J.B. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 1646.
18. Malfois M., Bonnete F., Belloni L., Tardieu A. // Ibid. 1996. V. 105. P. 3290.
19. De Young L.R., Fink A.L., Dill K.A. // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. P. 614.
20. Rozhkov S.P., Goryunov A.S. // Eur. Biophys. J. 2000. V. 28. P. 639.
21. Grohn F., Antonietti M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 5938.
22. Ito K., Yoshida H., Ise N. // Sci. 1994. V. 263. P. 66.
23. Larsen A.E., Grier D.G. // Nature. 1997. V. 385. P. 230.
24. Chu X., Wasan D.T. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 184. P. 268.
25. Wu J., Bratko D., Prausnitz J.M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 15169.
26. Trizac E., Raimbault J.-L. // Phys. Rev. E. 2000. V. 60. № 6. P. 6530.
27. Sogami I., Ise N. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6320.
28. Jullien M., Crosio M.-P. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 182.
29. Rosenberger F. // Ibid. 1986. V. 76. P. 618.
30. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. 344 с
31. Рожков С.П. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1925.
32. Рожков С.П. // Там же. 1996. Т. 70. С. 1982.
33. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
34. Edsall J.T., Edelhoeh H., Lontie R., Morrison P.R. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4641.
35. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
36. Scatchard G., Batchelder A.C., Brown A. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2320.
37. Минц П.И., Скопинов С.А., Кадушиников Р.М., Берг Д.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 352.
38. Young C.C., De Mattei R.C., Feigelson R.S., Tiller W.A. // J. Crystal. Growth. 1988. V. 90. P. 79.
39. Каранетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 3. М.: Химия, 1975.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183:541.135.4

ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2004 г. В. Н. Пак, О. В. Касарицкая, Н. В. Алексеева, Ш. Р. Кун*, С. Баджер*

*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург

E-mail: pak@vp7609.spb.edu

**Университет Северная Айова, Сидар Фоллс, США

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.

Выявлена возможность окисления фенола при комнатной температуре на воздухе в результате его контакта с силикагелем. Показано, что скорость протекания процесса определяется отношением фенол/силикагель и интенсивностью поступления кислорода в систему. В присутствии силикагеля в серной кислоте установлено окисление фенола до бензохинонов. Предварительная трактовка результатов основана на предположении об образовании высокореакционной синглетной формы кислорода $^1\Delta_g$ на кремнеземной поверхности.

Ранее было установлено [1], что силикагель, распределенный в водном растворе KI, обеспечивал окисление иодид-иона кислородом при комнатной температуре, а в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в тех же условиях наблюдался процесс ступенчатого окисления с последовательным образованием серы, оксидов SO_2 , SO_3 и анионов SO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Скорость окисления возрастала при увеличении содержания силикагеля и кислорода в гетерогенных системах. Полученные результаты позволили сформулировать гипотезу о возможности активации молекулярного кислорода на поверхности кремнезема и участии в реакциях его электронно-возбужденной синглетной формы $^1\Delta_g$. На основании данных [1] нетрудно допустить, что на поверхности SiO_2 уже при комнатной температуре возможно протекание многообразных окислительных превращений, в том числе органических соединений. В данной работе исследована возможность окисления на поверхности силикагеля фенола – одного из наиболее распространенных и опасных органических поллютантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали особо чистый силикагель S-157 (Fisher Sci. Comp.) с размером частиц 0.1–0.2 мкм, величиной удельной поверхности 540 м²/г, пористостью 0.6 см³/г и средним радиусом пор 8 нм. Эксперименты осуществляли при 20°C в различных условиях. Так, необходимое количество фенола вводили в пространство пор силикагеля путем его пропитки водными растворами соответствующей концентрации. По истечении заданного времени выдерживания на воздухе определяли текущее содержание фенола в системах, осуществляя тщательный, контролируемый перевод его в раствор путем многократного, дли-

тельного промывания горячей водой с последующим прямым фотометрированием в УФ-области ($\lambda_{\text{ф}} = 270$ нм, $\epsilon = 1450$) [2, 3].

С целью изучения особенностей протекания процесса в системах твердое – жидкость варьируемые навески силикагеля (0.25–1.0 г) заливали 20 мл раствора фенола с концентрацией $c_{\text{ф}} \sim 10^{-4}$ М и оставляли на воздухе. Снижение $c_{\text{ф}}$ во времени определяли с неподвижным слоем силикагеля. Через отдельные промежутки времени брали пробы раствора, центрифугировали их и определяли содержание фенола спектрофотометрически. Запись спектров осуществляли в кварцевых кюветах на автоматическом спектрометре Shimadzu UV-2401 PC. В ряде опытов навески силикагеля помещали в 5%-ный раствор фенола в 85%-ной серной кислоте и, производя периодический отбор проб раствора, регистрировали появление поглощения в видимой области спектра. Дополнительные условия отдельных экспериментов приведены ниже в ходе изложения и анализа материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены типичные зависимости, демонстрирующие последствия длительного контакта фенола с силикагелем. В трех параллельных сериях опытов навески силикагеля (0.5 г) распределяли тонким слоем на дне стаканов (7–10 в каждой серии), пропитывали 5 мл водного 1.6 М раствора фенола и оставляли на воздухе. Проводимые с интервалом 10 ч последовательные определения фенола в серии проб показали монотонное снижение его содержания; частицы силикагеля в ходе контакта с фенолом окрашивались в желто-оранжевый цвет, не устранимый отмывкой в воде. Зарегистрированные по истечении 3–

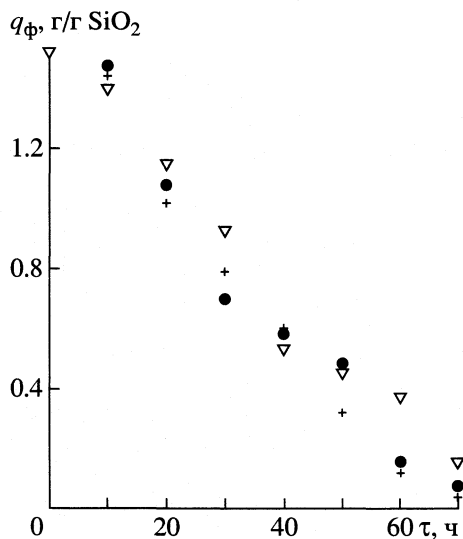


Рис. 1. Зависимость содержания фенола, нанесенного на силикагель, от времени выдерживания системы на воздухе (условия опыта в тексте).

4 суток потери фенола весьма значительны $\Delta q_{\text{ф}} \sim 1.5$ г/г SiO₂.

Отметим, что полученная величина не сопоставима с мыслимым количеством фенола, способным удерживаться силикагелем. В самом деле, даже в предположении о теоретически предельной сорбции, эквивалентной числу поверхностных ОН-групп кремнезема (7–8 мкмоль/м² [4]), значение $\Delta q_{\text{ф}}$ составило бы всего ~ 0.18 – 0.20 г/г SiO₂. С учетом слабого удерживания фенола в сорбированном состоянии за счет водородных связей и жестких условий отмывки при проведении анализов реальная сорбционная составляющая представляется пренебрежимо малой по отношению к регистрируемой величине потерь $\Delta q_{\text{ф}}$.

Важно подчеркнуть и то обстоятельство, что в ходе пропитки подавляющая часть (более 90%) раствора оказывалась вне порового объема силикагеля (составляющего для навески 0.5 г всего 0.3 см³), так что по мере испарения воды фенол распределялся в основном на внешней поверхности частиц SiO₂. Надежно определяемое по истечении нескольких суток отсутствие фенола в системах свидетельствует, таким образом, о его химическом превращении. С учетом полученных ранее результатов [1] по окислению анионов I⁻ и S²⁻ на силикагеле наблюдаемый нами эффективный процесс очистки от фенола с наибольшей вероятностью представляет собой его окислительную деструкцию. Отсутствие полос в УФ-области спектра водной вытяжки позволяет считать окисление достаточно глубоким, протекающим с размыканием ароматического ядра фенола и/или образованием нерастворимых в воде органических соединений. Характерно в связи с этим возникно-

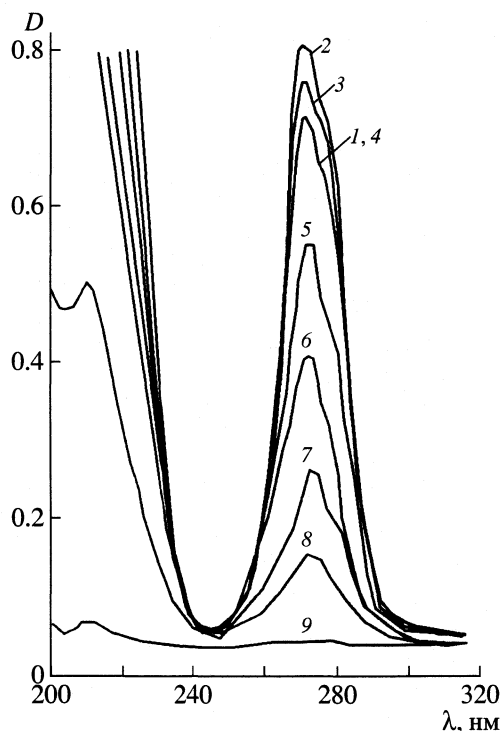


Рис. 2. Изменение УФ-спектра водного раствора фенола с исходной концентрацией 5×10^{-4} М (1) в результате его контакта с неподвижным слоем силикагеля (0.75 г SiO₂/20 мл раствора) в течение 12 (2), 24 (3), 48 (4), 72 (5), 96 (6), 120 (7), 144 (8) и 168 часов (9).

вание желтой окраски частиц SiO₂ в ходе их длительного контакта с фенолом на воздухе.

Ранее было показано [5], что в результате фотокаталитического окисления фенола в водных суспензиях полупроводников образуется муконовая кислота HOOC–CH=CH–CH=CH–COOH – нерастворимое в воде вещество желтого цвета. Не исключено, что именно она является одним из продуктов окисления и в данном случае. Для выяснения такой возможности осуществили тщательную отмывку окрашенного силикагеля водой и последующее извлечение органического компонента хлороформом. В ИК-спектре вытяжки, записанном относительно растворителя, в жидкостных кюветках с окнами КРС, в области 3800–1200 см⁻¹ присутствуют 15 полос поглощения, 10 из которых отвечают полному набору валентных и деформационных колебаний муконовой кислоты. Не абсолютизируя сделанное отнесение, важно отметить присутствие в спектре хорошо разрешенных характеристических полос валентных колебаний карбоксильной группы: $\nu_{\text{C=O}} = 1740$ см⁻¹ и $\nu_{\text{O-H}} = 3550$ см⁻¹.

Перейдем к результатам экспериментов, в ходе которых силикагель находился в виде неподвижного слоя на дне колб с водным раствором фенола (рис. 2, 3). Здесь следовало ожидать суще-

ственного замедления процесса окисления вследствие малого содержания фенола и растворенного кислорода. В первые двое суток контакта обнаруживали небольшое увеличение оптической плотности в полосе $\lambda_{\text{ф}} = 270$ нм. Наблюдаемое “концентрирование” растворов с наибольшей вероятностью отвечает формированию кремнеземом граничного структурированного слоя воды с пониженной растворяющей способностью [6, 7], результатом которого является вытеснение части фенола из пространства пор в объем раствора. Вслед за этим концентрация фенола начинала медленно убывать и, монотонно снижаясь, в течение нескольких суток уходила за пределы возможностей регистрации. И здесь, несмотря на низкую концентрацию раствора, процесс очистки от фенола связан с его окислением.

Подтверждением этого служат результаты ряда дополнительных экспериментов. Так, удаление воздуха из системы форвакуумным насосом обеспечивало практически полное сохранение оптической плотности раствора при $\lambda_{\text{ф}} = 270$ нм на уровне $D \approx 0.75$ в течение многих суток, что позволяет считать сорбцию фенола пренебрежимо малой. Введение в водный раствор в качестве вещества-“жертвы” сульфитных ионов SO_3^{2-} в количестве 10^{-2} – 10^{-3} моль/л в свою очередь определяло полное сохранение фенола в присутствии SiO_2 в условиях описанных выше экспериментов. Процесс очистки от фенола также не удавалось реализовать в водно-этанольных суспензиях силикагеля вследствие протекания конкурирующей реакции окисления спирта. Весьма показательно в связи с этим, что использование в опытах деионизованной воды, очищенной на катионитных смолах, значительно либо полностью нивелировало процесс деструкции фенола. Очевидно, в данном случае окислительный ресурс системы SiO_2/O_2 в основном расходовался на микропримеси органических веществ, смываемых с ионообменной колонки.

Характерной особенностью процесса очистки является не только его необычная длительность, но отчетливая непропорциональность скорости “удаления” фенола массе силикагеля, ярко выраженная в инверсии зависимостей 1 и 2 на рис. 3. Принципиальная нелинейность поведения системы “раствор фенола – SiO_2 ” проявлялась во всех случаях неоднократно повторяемых экспериментов с различными вариациями концентраций и отношения твердое/жидкость.

Полученные результаты в совокупности отвечают предложенной ранее [1] возможности возбуждения отдельных молекул кислорода на поверхности кремнезема с образованием синглетной

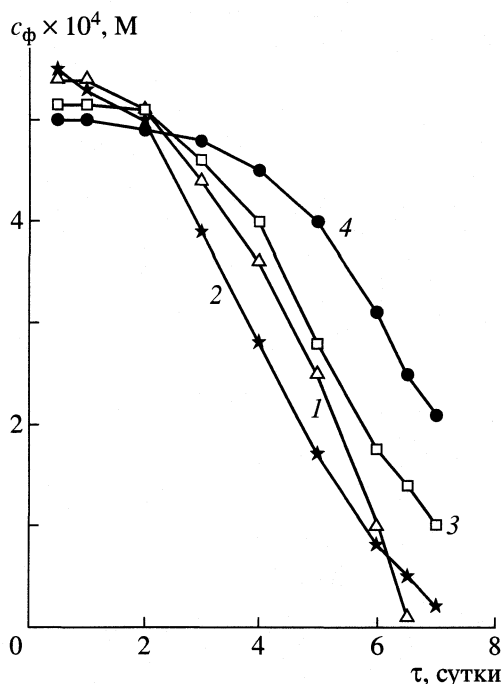


Рис. 3. Окисление фенола в ходе контакта его водного раствора с силикагелем при отношении твердое/жидкость (г/20 мл), равном 1 (1), 0.75 (2), 0.5 (3) и 0.25 (4).

формы $^1\Delta_g$. Нелинейность зависимостей скорости окисления фенола от массы силикагеля¹, как и относительная (в количественном плане) воспроизводимость результатов экспериментов, отражают спонтанный характер генерации, высокую реакционную способность и неравновесный характер гетерогенной дезактивации синглетного кислорода [8–11]. Особенности окислительного процесса в этом случае определяются не только свойствами поверхности, химической природой и концентрацией реагентов, но и структурно-геометрическими параметрами реакционного пространства, например, способом распределения частиц кремнезема, числом контактов между ними, толщиной насыпного слоя.

В условиях, обеспечивающих свободный доступ кислорода к поверхности SiO_2 , процесс окисления значительно ускоряется. Так, в опытах с силикагелем, пропитанным раствором фенола, средняя скорость окисления составляла 10^{-6} – 10^{-7} моль/(м^2 ч). Существенно меньшие значения ($\sim 10^{-9}$ моль/(м^2 ч)) в случае систем “раствор фенола – силикагель” следует отнести как к низкому содержанию фенола и растворенного кислорода, так и к диффузионным ограничениям процесса окисления.

Ослабление интенсивности, как и полное исчезновение спектра фенола, не сопровождалось появлением новых полос в УФ- и видимой обла-

¹ В работе [8] показаны систематические нарушения пропорциональности величины термодесорбции кислорода к поверхности оксидов их массе.

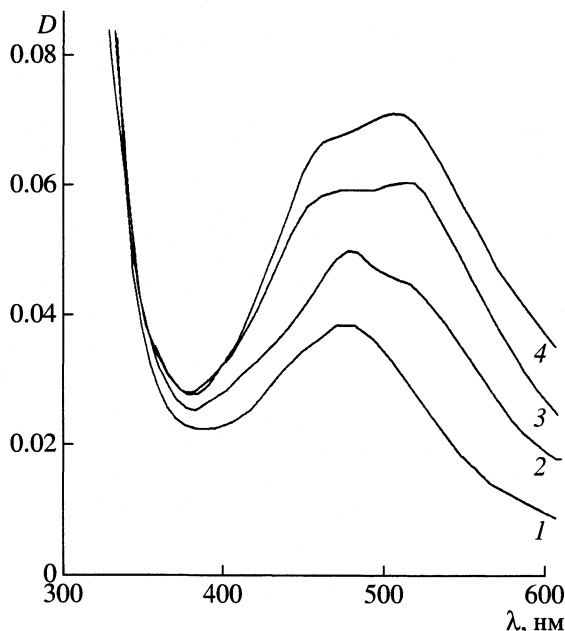
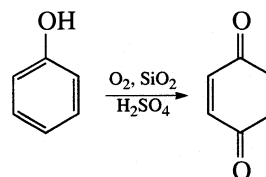


Рис. 4. Спектры 5%-ного раствора фенола в 85%-ной серной кислоте после его контакта с силикагелем (1 г/20 мл) в течение 2 (1), 4 (2), 10 (3) и 15 ч (4).

ти, что указывает на окислительное размыкание бензольного кольца молекулы. При этом вопрос о возможных маршрутах превращений, глубине окисления, вероятных промежуточных продуктах представляется достаточно сложным. В многочисленных работах по окислению фенола с целью очистки растворов (см., например, [5, 12–20]) приводятся в связи с этим весьма разноречивые сведения. Принято, однако, считать, что уже продукты парциального окисления менее токсичны по сравнению с фенолом. Среди них чаще всего обнаруживают “двухатомные” фенолы (гидрохинон, пиракатехин), бензохиноны, реже 1,2,4-бензтриол, пирогаллол и др. Дальнейшее окисление в свою очередь дает достаточно широкий набор веществ, среди которых доминируют альдегиды и карбоновые кислоты. В нашем случае судить о механизме окисления фенола затруднительно ввиду малой его скорости и низкой концентрации интермедиатов.

Есть, однако, возможность рассмотрения одного из допустимых каналов превращений фенола на поверхности SiO_2 , а именно, частичное его окисление до бензохинонов. Осуществление этой реакции в препаративной органической химии требует использования сильных окислителей ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaIO_4 , MnO_2 и др.) в присутствии серной кислоты [2, 3], и, следовательно, регистрация ее протекания на силикагеле может сама по себе служить серьезным доводом в пользу гипотезы о существовании на его поверхности электронно-возбужденной формы кислорода. Раствор фено-

ла (5%-ный) в 85%-ной серной кислоте длительно сохранялся на воздухе, не претерпевая изменений. Внесение в него навески силикагеля вызвало уже в первые минуты появление слабой желтой окраски на поверхности частиц; окрашенная форма затем постепенно переходила в раствор. Серия спектров, записанных в ходе окисления фенола, представлена на рис. 4. Слабая полоса поглощения с максимумом 470 нм характерна для *n*-бензохинона [2, 3]. Спектральная регистрация протекающей реакции



осуществлена на уровне малых оптических плотностей, и все же она возможна благодаря накоплению бензохинона в результате значительного ускорения окисления в присутствии серной кислоты. В продолжение контакта поверхность частиц силикагеля приобретала красный оттенок, а в спектре раствора отчетливо прописывался второй максимум при 510 нм, который с достаточной определенностью может быть отнесен к *o*-бензохинону [2, 3]. Характерно, что увеличение длительности взаимодействия не приводило к ощутимому росту интенсивности полос в видимой области. Более того, в зависимости от концентрации раствора и отношения твердое/жидкость за накоплением окрашенных форм наблюдалось постепенное обесцвечивание раствора и силикагеля, что служит указанием на окисление образующихся бензохинонов. Не исключено, таким образом, что бензохиноны являются промежуточными продуктами окисления фенола на силикагеле, обнаружить которые в отсутствие серной кислоты не удастся вследствие малой скорости их образования, и дальнейшего участия в окислительном процессе.

Приведенные результаты в совокупности с данными [1] служат косвенным подтверждением возможности образования синглетного кислорода на поверхности кремнезема в обычных условиях. Именно его химической активностью удастся объяснить возможность окисления в присутствии SiO_2 веществ, вполне устойчивых при комнатной температуре. Вновь подчеркнем, что скорость окисления при этом чрезвычайно мала, а регистрация его последствий становится возможной благодаря большой величине поверхности силикагеля. Известно [21, 22], что молекулярный кислород можно перевести из основного состояния $^3\Sigma_g^-$ в электронно-возбужденное $^1\Delta_g$ с использованием ряда методов, включая сенсibilизированную красителями фотоактивацию в растворах, разложение неустойчивых кислородсодержащих

веществ, лазерную десорбцию с поверхности оксидов металлов и др.

Умеренная энергия возбуждения (22.54 ккал/моль) и относительно длительное время жизни (10^{-3} – 10^{-6} с в растворах) состояния $^1\Delta_g$ определяют участие синглетного кислорода во многих окислительных процессах (второе возбужденное состояние $^1\Sigma_g$ не принимается в расчет в связи с исчезающе малым временем жизни) [21, 22]. Представляется, что в кислородном ансамбле в условиях его динамического адсорбционного равновесия с поверхностью SiO_2 уже при комнатной температуре может присутствовать молекулярная форма кислорода $^1\Delta_g$. Избыточность, неравномерность распределения и тепловые флуктуации поверхностной энергии содействуют переходу отдельных парамагнитных молекул $^3\text{O}_2$ в спин-паренное состояние. Участие именно синглетного кислорода в окислении фенола наиболее вероятно, поскольку образование озона или атомарного кислорода требует значительно больших энергетических затрат. Едва ли возможно также появление заряженных форм кислорода на поверхности кремнезема в столь мягких условиях.

Окислительная деструкция с целью очистки промышленных сточных вод от фенола представляет собой сложную энергоемкую процедуру, наиболее эффективно осуществляемую путем озонирования [12, 13]. В последние годы интенсивно исследуются возможности усовершенствованных и новых методов окисления фенола, в том числе каталитического (в условиях высоких температур и давлений) [14, 15], фотокаталитического [5, 16], в искровом разряде [17, 18], биокаталитического [19], электрохимического [20] и др. На основании анализа полученных экспериментальных результатов (рис. 1) окисление фенола на силикагеле можно рассматривать в качестве потенциально приемлемого и эффективного способа очистки в условиях минимальных энергозатрат.

В заключение отметим, что медленно идущие на поверхности SiO_2 окислительные процессы, подобные изученным ранее [1] и в данной работе, могут иметь широкое распространение в природе с учетом подавляющего присутствия в ней кремнезема, представляя собой мощный механизм ее самоочистки.

Авторы выражают признательность Колледжу естественных наук Университета Северная Айова за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пак В. Н., Хансон К.Д., Кун Ш. Р. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 56.
2. Васильева Н.В., Смолина Т. А., Тимофеева В.К. и др. Органический синтез. М.: Просвещение, 1986. 367 с.
3. Streitwieser A., Heathcock G. Introduction to organic chemistry. N.Y.: McMillan Publ. Comp., 1985. 809 p.
4. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
5. Пак В. Н., Харанги С. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1696.
6. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
7. Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099.
8. Копылов В.Б., Лосева Н.И., Пак В.Н. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1852.
9. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 285 с.
10. Ryskin M.E., Shub B.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 1–2. P. 41.
11. Мясников И.А., Сысоенко А.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2235.
12. Харлампович Т. Д., Чиркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
13. Тринберг А. М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М.: Металлургия, 1968. С. 211.
14. Lu G. K., Greenfield P. F. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 19. P. 4815.
15. Savage Yu. J. // Appl. Catal. B. 2000. V. 28. № 3–4. P. 275.
16. Minero C., Mariella G., Maurina V., Pelizzetti E. // Langmuir. 2000. V. 16. № 11. P. 2632.
17. Grymoupre D. R., Finney W. C. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. № 15. P. 3095.
18. Пискарев И. М. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 452.
19. Vasudevan T. P., Li L. O. // Appl. Biochem. Biotechnol. 1996. V. 6. № 3. P. 203.
20. Boudenne J.L., Cerclier O., Bianco P. // J. Electrochem Soc. 1998. V. 145. № 8. P. 2763.
21. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 5. С. 713.
22. Разумовский С. Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГАНДА
И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
ТЕТРА(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНА

© 2004 г. Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Выюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

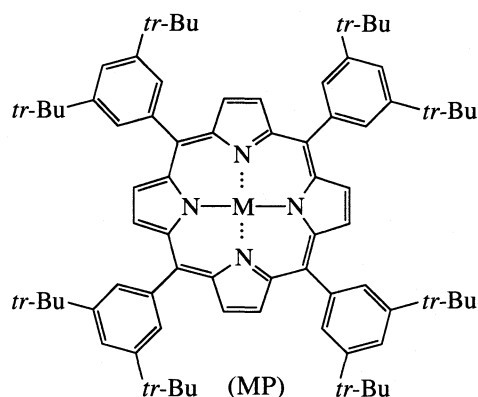
E-mail: eva@isr-ras.ru

Поступила в редакцию 24.10.2003 г.

Термогравиметрическим методом изучены особенности процессов термоокислительной деструкции тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-фенил)порфина и его комплексов с двухзарядными ионами кобальта, никеля, меди, цинка, палладия, серебра, кадмия и ртути. Показано, что процессы деструкции порфиринов Ag(II), Pd(II), Hg(II), Co(II) и Cu(II) начинаются со стадии внутримолекулярного окисления лиганда порфина ионом металла, которая обуславливает значительное понижение их термической устойчивости по сравнению с порфиринами никеля, цинка и кадмия.

Развитие перспективных направлений использования синтетических металлопорфиринов и порфиринов в качестве катализаторов, полупроводников, лекарственных препаратов требует поиска среди соединений данного класса веществ с улучшенными практически важными характеристиками, в том числе с повышенной термической устойчивостью к атмосферному кислороду. Однако из-за ограниченности круга исследованных до настоящего времени соединений [1], механизмы процессов термоокислительной деструкции порфиринов и их металлопроизводных детально не изучены, в связи с чем не разработаны четкие представления о закономерностях влияния структурных факторов на устойчивость порфиринового макроцикла к термоокислению.

В настоящей работе с использованием термогравиметрического метода изучены особенности процессов термоокислительной деструкции синтетического симметрично замещенного тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (H_2P) и его комплексов MP (где $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Cd^{2+}$ и Hg^{2+}):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза, очистки, спектры ЯМР 1H и электронные спектры поглощения в органических растворителях тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и его комплексов с ионами $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Cd^{2+}$ и Hg^{2+} приведены в [2]. Кристаллические образцы сушили при пониженном давлении и температуре 353–363 К.

Исследования проводили на дериватографе 1000D (МОМ, Венгрия) в статической воздушной атмосфере в неизотермическом режиме со скоростью нагрева 5 К/мин в интервале 15–1000°C. Масса кристаллических образцов 25–35 мг. Температуру начала процесса деструкции (t_n), сопровождавшегося убылью массы образца, определяли по резкому изменению угла наклона кривой термогравиметрии (ТГ) или кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) [3]. В тех случаях, когда термодеструкция начиналась стадией окисления, которая не сопровождалась существенными изменениями массы образца, значение t_n дополнительно контролировалось по отклонению от нулевой линии кривой ДТА [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термогравиметрического анализа лиганда H_2P и MP представлены в таблице, примеры дериватограмм отражены на рис. 1–4. Процесс деструкции H_2P протекал в несколько этапов (рис. 1), которые, как отмечалось ранее [4, 5], по аналогии с процессами катаболического распада природных порфиринов, включают начальные стадии окислительного элиминирования одного из углеродных атомов метиновых мостиков и разрыва макроцикла. Процесс заканчивался полной убылью

Термоокислительная деструкция тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (H_2P) и комплексов MP ($M = Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Ag, Pd, Hg$)

Процесс	$t_n, ^\circ C$	$t_m, ^\circ C$	$t_k, ^\circ C$	$m_T, \%$	$m_3, \%$
$H_2P \rightarrow O_x$	390	438	600	–	–
$NiP \rightarrow Ni_2O_3 + O_x$	385	445	520	7.38	7.5
$ZnP \rightarrow ZnO + O_x$	375	440	538	7.22	7.12
$CdP \rightarrow CdO + O_x$	360	460	500	10.94	10.56
$CuP \rightarrow CuO + O_x$	340	390	473	7.07	6.97
$PdP \rightarrow PdO + O_x$	290	460	515	10.48	10.23
$AgP \rightarrow Ag_2O + O_x$	270	460	560	9.91	9.85
$CoP \rightarrow Co_3O_4 + O_x$	250	483	590–600	7.16	7.1
$HgP \rightarrow Hg + O_x$	202	429	615	–	–

Обозначения: t_n и t_k – температуры начала и окончания процесса деструкции, t_m – температура максимального экзоэффекта, m_T и m_3 – теоретическая и экспериментальная массы оксида; O_x – оксиды N, C, H.

массы образца за счет образования оксидов NO_2 , H_2O и CO_2 .

Сравнение полученных результатов с литературными данными для других порфиринов – лигандов [1, 4] позволяет заключить, что термическая устойчивость симметрично замещенных синтетических порфиринов значительно выше, чем

природных порфириновых лигандов. Например, величина t_n для H_2P на 15–90 К выше, чем для порфиринов группы крови с несимметрично расположенными предельными, непредельными и кислородсодержащими функциональными алкильными группами. В случае синтетических порфиринов введение большого числа объемных *трет*-бу-

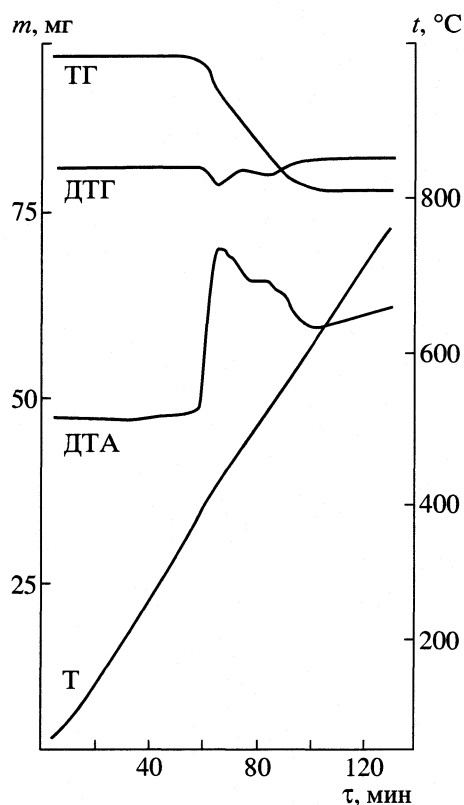


Рис. 1. Дериватограмма лиганда H_2P : ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, T – температура.

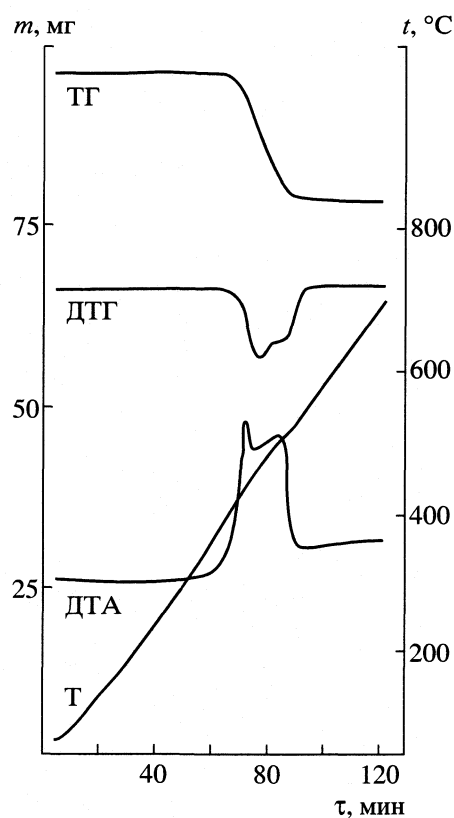


Рис. 2. Дериватограмма комплекса ZnP . Обозначения см. рис. 1.

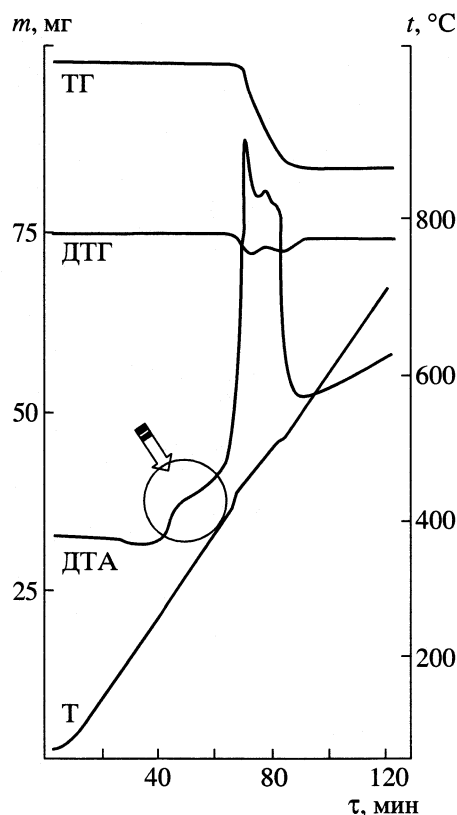


Рис. 3. Дериватограмма комплекса AgP. Обозначения см. рис. 1. Стрелкой указан начальный этап деструкции, обусловленный процессом внутримолекулярного окисления лиганда ионом металла.

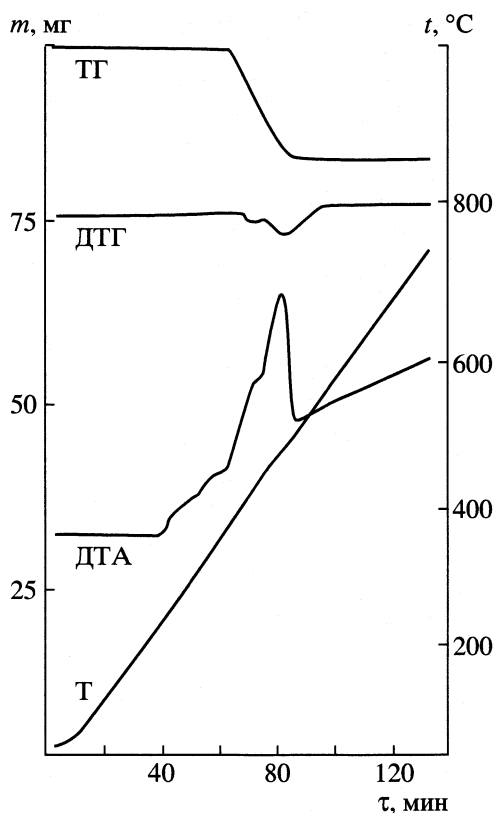


Рис. 4. Дериватограмма комплекса CoP. Обозначения см. рис. 1.

тильных заместителей приводит к понижению термической устойчивости хромофорной молекулы. Так, термодеструкция H_2P начинается при температуре на 10 К ниже, чем для тетраметилтетрабутилпорфина и на 17 К ниже, чем для незамещенного тетрафенилпорфина (H_2TPP).

Аналогичная закономерность наблюдается при сопоставлении температур начала деструкции NiP, ZnP (таблица) и их незамещенных аналогов (для NiTPP, ZnTPP $t_n = 375$ и $340^\circ C$ соответственно). Очевидно, это свидетельствует о том, что в случае данных комплексов процесс деструкции начинается с окисления молекулы хромофора. При этом термическая устойчивость всех исследованных МР ниже, чем лиганда H_2P , что согласуется с общей закономерностью, обнаруженной ранее для синтетических и природных порфиринов и их металлокомплексов [1, 4]. Предполагается, что это обусловлено понижением электронной плотности в π -системе порфиринового макроцикла в составе металлопорфина по сравнению с исходным лигандом [1]. Процесс деструкции комплексов МР (за исключением комплекса HgP) заканчивался образованием соответствующих оксидов металлов (таблица), устойчивых в атмосфере кислорода при

данных температурах [6]. Состав комплексов подтверждали аналитическим анализом образцов [7].

Как следует из данных таблицы, увеличение температуры начала процесса деструкции наблюдается в следующем ряду соединений:



Исходя из полученных данных можно отметить, что наиболее высокая термическая устойчивость характерна для комплексов, образованных ионами металлов, не проявляющих окислительных свойств, в том числе ионами с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$ (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Причем по значению t_n комплекс NiP приближается к лиганду H_2P . Высокая термическая устойчивость порфириновых комплексов никеля(II) отмечалась и ранее на примере NiTPP. Вероятно, данный факт обусловлен не только окислительными свойствами иона Ni^{2+} , но соответствием его ионного радиуса размерам реакционной полости порфиринового макроцикла [4, 8]. Комплексы AgP, PdP, HgP, CoP и CuP, образованные ионами металлов с неустойчивой степенью окисления (ионами малоактивных металлов), характеризуются более низкой термической устойчивостью. Причем температуры начала деструкции комплексов изученных ио-

нов металлов понижаются в подгруппах d -элементов ($NiP > PdP$; $CuP > AgP$; $ZnP > CdP > HgP$), что, по-видимому, также связано с усилением окислительных свойств иона комплексообразователя.

Данные выводы подтверждаются результатами анализа отличительных особенностей процессов деструкции комплексов AgP , PdP , HgP и CuP . На дериватограммах перечисленных соединений (в отличие от NiP , ZnP и CdP) наблюдается начальная стадия, которая не сопровождается убылью массы образца (кривых ТГ и ДТГ), но отражается в виде экзотермических пиков на кривой ДТА (рис. 2, 3). Данная стадия может быть отнесена к процессу внутримолекулярного окисления лиганда ионом металла-окислителя, приводящего за счет разрыва макроцикла к образованию низших оксидов металлов и частично окисленного линейного тетрапиррольного промежуточного продукта дегградации порфирина.

Дополнительным фактором, обуславливающим наименьшую среди изученных соединений термическую устойчивость комплекса HgP , может быть выход иона Hg^{2+} из плоскости порфиринового макроцикла вследствие большого ионного радиуса [4, 8].

Комплекс CoP также отличается наиболее низкой термической устойчивостью, причем, как и для перечисленных выше комплексов, деструкция комплекса кобальта(II) начинается с экзотермического процесса, отражающегося в виде значительного пика на кривой ДТА, но не сопровождающегося убылью массы образца (рис. 4). Как известно, $Co(II)$ в составе комплексов с синтетическими порфиринами способен присоединять кислород воздуха и в определенных условиях (в том числе при нагревании) легко окисляться до $Co(III)$ [9]. Очевидно, повышение электронной плотности на ионе металла в составе комплекса с тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфином, вызванное $+I$ -эффектами *трет*-бутильных заместителей, благоприятствует

переносу электрона с d_{z^2} -орбитали кобальта на p_z -орбиталь молекулы кислорода и окислению Co^{2+} до иона Co^{3+} , который затем выступает в роли окислителя по отношению к порфириновому циклу.

Таким образом, исследованные порфирин и его металлокомплексы могут быть охарактеризованы как высокостабильные органические соединения, термическая устойчивость которых в первую очередь определяется молекулярной структурой и ароматичностью порфиринового макроцикла, но в случае металлопорфиринов существенно зависит от электронной структуры иона металла-комплексообразователя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Е.В., Баранников В.П., Березин М.Б. // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов / Сб. научных трудов. Иваново: Институт химии растворов РАН, 2001. С. 217–238.
2. Баланицева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Некоторые физико-химические свойства комплексов ряда d -металлов с тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфином. М., 2003. 23 с. – Деп. в ВИНТИ 09.04.03. № 669-B2003.
3. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
4. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
5. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир, 1986. 422 с.
6. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
7. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Качественный анализ книга первая / Под ред. А.П. Крешкова М.: "Химия", 1975. 424 с.
8. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
9. The Porphyrins / Ed. by D. Dolphin. N.Y.: Acad. Press, 1978. V. 5. 1978. 548 p.

**РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ
СУПЕРОКСИД-АНИОН**

© 2004 г. **И. А. Опейда, А. И. Помещенко, И. В. Ефимова**

*Национальная академия наук Украины. Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк*

E-mail: opeida@infou.donesk.ua

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Изучено радикально-цепное инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисление кумола в присутствии анион-радикала кислорода. В качестве источника O_2^- использована система KO_2 18-краун-6. Обнаружен ингибирующий эффект, который объяснен наличием в схеме окисления реакции одноэлектронного переноса с аниона на пероксирадикал.

Супероксид-анион (O_2^-) – продукт одноэлектронного восстановления молекулярного кислорода – присутствует практически во всех компонентах живой клетки. Он имеет достаточно сложную химическую природу, проявляя себя, как окисляющий или восстанавливающий агент, а также как нуклеофил [1–5]. Однако главная особенность реакций с его участием – образование свободных радикалов [5]. Поэтому большинство работ в этой области посвящено проблемам активных промежуточных частиц, образующихся в реакциях анион-радикала кислорода с биосубстратами и их модельными соединениями, с углеводородами и их производными [1–8]. Вместе с тем, процессы, происходящие в живой клетке, идут при участии молекулярного кислорода. Следовательно, решить проблему биоокисления без рассмотрения роли O_2^- в качестве медиатора процессов радикально-цепного окисления не представляется возможным. Это, в частности, необходимо и для объяснения положительного эффекта действия кислородцентрированных радикалов в методе фотодинамической терапии рака [9]. Поэтому актуально изучение роли O_2^- в процессах радикально-цепного окисления.

В настоящей работе нами изучено действие O_2^- в радикально-цепном инициированном окислении кумола, взятого в качестве модельного соединения, для которого известны все элементарные стадии в схеме процесса [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника O_2^- использовали систему KO_2 18-краун-6 [11]. За кинетикой процесса следили по поглощению кислорода, используя установку, описанную в [12]. Растворителем выбрали диметилсульфоксид (ДМСО), в котором супероксид-анион достаточно стабилен [11].

Очистку ДМСО, АИБН, кумола, расчет скорости окисления проводили согласно методикам, описанным в [10]. В работе использовали соли KCl , KBr , KOH , KO_2 марки “ч.д.а.”; 18-краун-6-полиэфир в виде комплекса с ацетонитрилом очищали, как описано в [11]. Дибензо-24-краун-8- и бензо-15-краун-5-эфиры очищали перекристаллизацией из этилового спирта и высушивали в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре.

Равновесный по ионам раствор краун-эфира с KX ($X = O_2, OH, Br$) заданной концентрации готовили аналогично [13]. Время достижения равновесия, установленных кондуктометрическим методом, составляет от 6 до 24 ч в зависимости от концентрации исходных компонентов, природы аниона и краун-эфира. Наличие супероксид-аниона O_2^- в случае KO_2 было подтверждено качественной реакцией с использованием тетразолиевого синего, а также спектрофотометрическим методом (характеристический пик при длине волны 248–250 нм) [2].

Измерения электропроводности проводили на приборе “TESLA” BM559 RLCG MOST-VOLTMETR при 25°C. Сопротивление каждого раствора измеряли в термостатируемой ячейке с постоянной 0.31 см^{-1} .

Измерение количества поглощенного кислорода производили следующим образом. В реактор с навеской АИБН добавляли 1 мл кумола и затем 1 мл раствора краун-эфира с $\text{KO}_2(\text{КХ})$, выдержанного до установления стационарной концентрации по ионам, который разбавляли до необходимой концентрации растворителем. Для "холостого" опыта вместо такого раствора добавляли аликвоту ДМСО того же объема. Затем на газоманометрической установке [11] измеряли количество поглощенного кислорода во времени по изменению объема при постоянном парциальном давлении кислорода (760 мм рт. ст.). Изменение скорости окисления (W), расчет скорости иницирования (W_i) проводили как описывалось ранее [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления кумола в присутствии комплекса KO_2 -18-краун-6 в ДМСО. Как видно, при введении комплекса в систему кумол – инициатор наблюдается появление периода, где скорость реакции равна нулю, а затем растет. Это типичный признак ингибирующего эффекта в реакции иницированного радикально-цепного окисления. Специальными опытами показано, что введение одного краун-эфира в количестве, равном его содержанию в рабочем растворе, не вызывает ингибирующего эффекта (рис. 1, табл. 1).

Величина периода индукции зависит от концентрации комплекса (рис. 1) и концентрации инициатора. Это следует из данных, полученных для окисления кумола при варьировании концентрации комплекса 18-краун-6 – KO_2 в ДМСО в пределах 5×10^{-3} – 1×10^{-1} моль/л, которые приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, период индукции увеличивается пропорционально концентрации комплекса. При увеличении концентрации инициатора наблюдается противоположная зависимость (табл. 1) – период индукции уменьшается.

С целью выяснения роли катиона и природы аниона были исследованы такие супрамолекулярные системы 18-краун-6- KCl , 18-краун-6- KBr и 18-краун-6- KOH . Замена в составе ингибирующей системы 18-краун-6- КХ аниона (X) O_2^- на Cl^- , Br^- , OH^- , взятых в концентрации, равной 18-краун-6- KO_2 , приводит к некоторому уменьшению скорости окисления (табл. 1), но периода индукции при этом не наблюдается. Если анионом является OH^- , то наблюдаются, как небольшой период индукции, так и снижение скорости окисления после выхода из него (см. табл. 1). Таким образом, присутствие катиона, одинакового для всех рассмотренных систем, не приводит к появ-

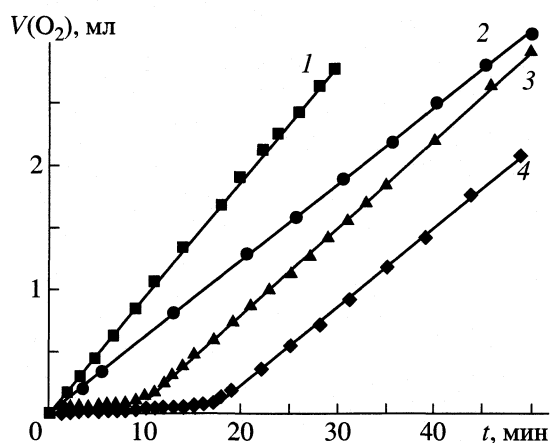


Рис. 1. Зависимости объема поглощенного кислорода от времени при иницированном АИБН ($[\text{АИБН}]_0 = 0.02$ моль/л) окислении кумола при 75°C в присутствии (1:1) ДМСО (1), 18-краун-6 в ДМСО (2) и KO_2 -18-краун-6 в ДМСО (3, 4); $[\text{KO}_2]_0 = 0.02$ (3) и 0.05 моль/л (4); $[\text{18-краун-6}]_0 = 0.02$ (3) и 0.05 моль/л (2, 4).

лению периода индукции, и, следовательно, ингибирующее действие связано только с присутствием O_2^- в окисляющейся смеси.

Для выяснения роли O_2^- в процессе ингибирования важны результаты следующего эксперимента – введения пропилбромид в окисляемую смесь кумол – ДМСО – комплекс. Такой выбор реагента продиктован хорошо изученной и описанной в литературе [6] реакцией алкилгалогенидов с супероксидом, которая протекает быстро, и

Таблица 1. Периоды индукции и скорости поглощения кислорода при окислении кумола ($W(\text{O}_2)$) после выхода из периода индукции (τ) при варьировании X в составе комплекса (1 : 1) $\text{КХ} \cdot 18\text{-краун-6}$ в ДМСО, 75°C , объемное соотношение кумол : ДМСО равно 1 : 1

№	КХ	$[\text{АИБН}]_0$, моль/л	$[\text{КХ}]_0$, моль/л	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$W(\text{O}_2) \times 10^6$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$
1	–	0.02	–	0	3.9
2	KCl	0.02	0.025	0	2.4
3	KBr	0.02	0.025	0	2.4
4	KOH	0.02	0.025	7	1.8
5	KO_2	0.02	0.0025	1.7	2.9
6	KO_2	0.02	0.025	14.3	2.0
7	KO_2	0.02	0.05	33	1.3
8	KO_2	0.01	0.1	249	3.4
9	KO_2	0.03	0.1	83	3.1
10	KO_2	0.04	0.1	37	3.6

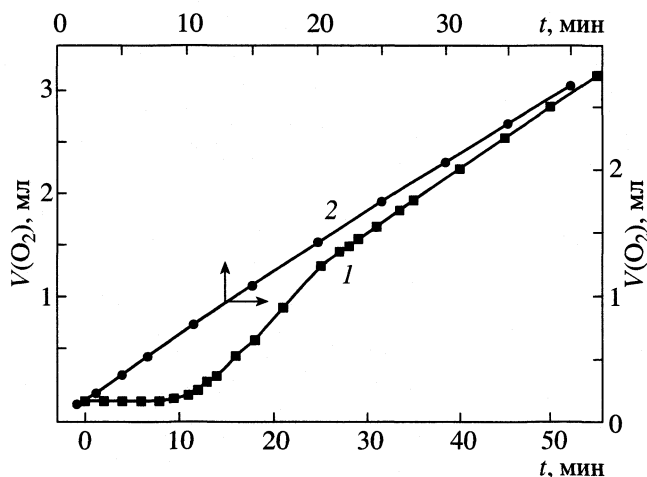


Рис. 2. Зависимости объема поглощенного кислорода от времени при инициированном АИБН окислении кумола при 75°C в присутствии системы KO_2 -18-краун-6/ДМСО при введении 0.1 мл PrBr в середине процесса окисления (1) и на начальной стадии окисления (2), $[\text{АИБН}]_0 = 0.02$ моль/л, $[\text{KO}_2]_0 = [18\text{-краун-6}]_0 = 0.05$ моль/л, $[\text{PrBr}]_0 = 0.52$ моль/л.

при этом наблюдается полное превращение KO_2 в KBr , а O_2^- расходуется практически полностью, исключая влияние каких-либо побочных взаимо-

Таблица 2. Наблюдаемые периоды индукции (τ) и скорости поглощения кислорода ($W(\text{O}_2)$) после выхода из периода индукции при варьировании температуры

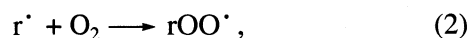
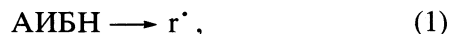
$t, ^\circ\text{C}$	$W_i \times 10^6$, моль/(л с)	$W(\text{O}_2) \times 10^6$, моль/(л с)	$W \times 10^6$, моль/(л с)	$\tau_{\text{инд}}$, мин
65	0.5	1.2	0.8	—
70	0.9	1.7	1.1	—
75	1.8	2.4	1.2	—
80	3.4	5.1	2.8	—
дибензо-24-краун-8 KO_2				
65	0.5	1.1	0.7	3.5
70	0.9	1.8	1.2	2
75	1.8	2.9	1.7	1.3
80	3.4	4.8	2.4	0.8
бензо-15-краун-5 KO_2				
65	0.5	1.0	0.7	8
70	0.9	1.8	1.2	5
75	1.8	3.1	1.9	2.5
80	3.4	5.6	3.3	1.5
18-краун-6 KO_2				
65	0.5	1.0	0.7	9
70	0.9	1.8	1.2	6
75	1.8	3.3	2.1	3.3
80	3.4	5.8	3.6	1.8

действий в условиях эксперимента. Нами установлено в процессе проведения эксперимента в присутствии пропилбромиде следующее: если вводить данный реактант в середине реакции – скорость окисления уменьшается (рис. 2а), его присутствие в начальный момент в реакционной смеси ведет к полному исчезновению периода индукции (рис. 2б). Таким образом, когда O_2^- в системе израсходован, периода индукции нет.

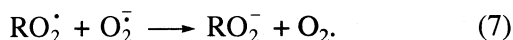
С целью оценки влияния природы катиона на данный процесс нами использованы различные краун-эфиры для приготовления рабочего раствора KO_2 – краун – ДМСО. Полученные зависимости (рис. 3) показывают, что эффективность действия комплекса зависит от природы краун-эфира. Следует отметить, что в эксперименте окисления кумола в присутствии анион-радикала кислорода, полученного реакцией KO_2 с краун-эфирами разного типа, использованы равновесные растворы, время достижения равновесия оценивалось аналогично получению O_2 по реакции KO_2 с 18-краун-6 методом измерения электропроводности [13].

Исследовано также влияние температуры на процесс окисления кумола в присутствии комплексов KO_2 – краун-эфир. Как видно из рис. 4 и табл. 2, с ростом температуры скорость процесса окисления увеличивается, период индукции уменьшается. Сами же зависимости начальной скорости окисления от температуры носят экспоненциальный характер и довольно хорошо спрямляются в координатах уравнения Аррениуса.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Основная схема радикально-цепного окисления углеводородов в области низких температур, где процесс протекает без разветвления цепей, имеет вид:



Наличие ингибирования свидетельствует о том, что радикалы, ведущие цепь, выводятся из цепного процесса. Наиболее вероятно, что это происходит по описанной в литературе [6, 7] реакции одноэлектронного восстановления алкилпероксирадикала в пероксианион



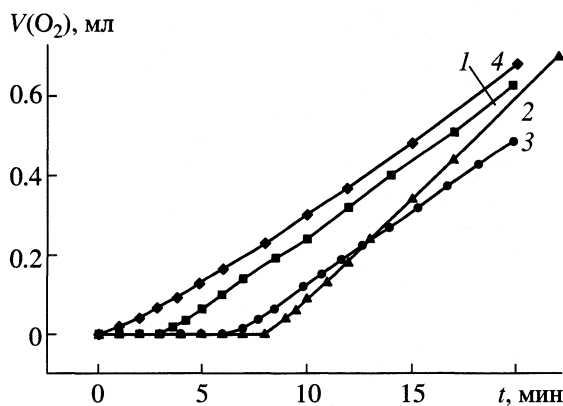


Рис. 3. Иницированное АИБН окисление кумола в присутствии различных супрамолекулярных систем KO_2 – краун (растворитель – ДМСО; 1 – дибензо-24-краун-8, 2 – бензо-15-краун-5, 3 – 18-краун-6) и в их отсутствие (4) при 65°C ; $[\text{краун}]_0 = [\text{KO}_2]_0 = 0.025$ моль/л, $[\text{АИБН}]_0 = 0.02$ моль/л.

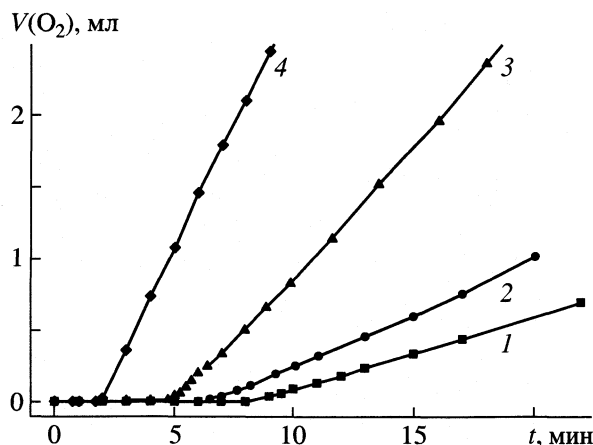
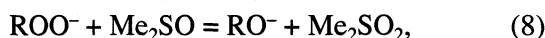
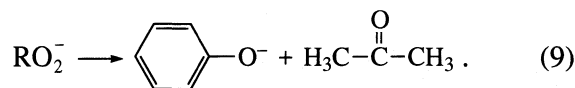


Рис. 4. Иницированное АИБН окисление кумола в присутствии супрамолекулярной системы 18-краун-6- KO_2 при 65 (1), 70 (2), 75 (3) и 80°C (4), $[\text{KO}_2]_0 = [18\text{-краун-6}]_0 = 0.025$ моль/л, растворитель – ДМСО.

Показано, что этот процесс существенен в реакции KO_2 с алкилгалогенидами [6]. В дальнейшем образовавшиеся пероксианионы либо взаимодействуют с ДМСО, давая сульфон [6]



либо перегруппировываются с образованием феноксианиона и ацетона



Рассмотрение этой схемы с учетом значений констант $k_1 = 1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [10], $k_6 = 1.5 \times 10^4 \text{ л/(моль с)}$ [10], $k_7 = 8.5 \times 10^7 \text{ л/(моль с)}$ [6] показывает, что соотношение химических потоков, в которых исчезают пероксильные радикалы – реакции обрыва ($2k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2$) и реакции (7) ($k_7[\text{RO}_2^\cdot][\text{O}_2^-]$), будет меньше 1×10^{-6} . Следовательно, можно заключить, что бимолекулярная реакция между пероксильными радикалами играет незначительную роль при взаимодействии супероксиданиона O_2^- с алкилгалогенидами, а основной реакцией обрыва цепи будет реакция (7). Это объясняет зависимость периода индукции как от концентрации инициатора, так и от концентрации комплекса краун-эфир- KO_2 .

Таким образом, супрамолекулярные системы с супероксид-анионом проявляют ингибирующее действие в процессах радикально-цепного окисления, что может иметь существенное значение при изучении роли активных форм кислорода в

биохимических и химических процессах, которые идут с участием O_2^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев И.Б. // Успехи химии. 1986. Т. 48. № 6. С. 977.
2. Афанасьев И.Б., Куприянова Н.С., Грабовецкий В.В. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 6. С. 1326.
3. Sawyer D.T., Stamp J.J., Kathleen A.M. // J. Org. Chem. 1983. № 48. С. 3733.
4. Roberts J.L., Galderwood T.S., Sawyer D.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Т. 106. № 17. Р. 4667.
5. Matsumoto S., Sugimoto H., Suwyer D.T. // Chem. Res. Toxicol. 1988. № 1. Р. 10.
6. Chern C.-I., DiCosimo R., De Jesus R., San Filippo J. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 23. Р. 7317.
7. Frimer A.A., Strul G., Gottlieb H.E. // J. Org. Chem. 1995. № 60. С. 4521.
8. Frimer A.A., Strul G., Gilinsky-Sharon P. // Tetrahedron V. 51 № 22. С. 6337.
9. Кузнецова Н.А., Калия О.Л. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 5. С. 36.
10. Онейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. С. 1040.
11. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с.
12. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 297 с.
13. И. В. Ефимова, И. А. Онейда // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 286.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.34:542.97:543.422.4:547.313.3

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ЦЕОЛИТА НЦВМ, ПРОМОТИРОВАННОГО
ОКСИДАМИ ЦИНКА И ХРОМА

© 2004 г. А. Г. Дедов*, А. С. Локтев*, А. Н. Харланов **, И. Ю. Карташев*,
Д. А. Удальцов*, И. И. Моисеев*

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва
E-mail: al57@rambler.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 25.11.2003 г.

Методом ИК-спектроскопии исследованы бренstedовские и льюисовские кислотные центры, присутствующие на поверхности непромотированного цеолита НЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) и того же цеолита, промотированного ионами цинка и хрома. Отмечено наличие особенностей в спектральных характеристиках кислотных центров, формирующихся при совместном промотирующем действии цинка и хрома.

Высококремнистые (ВК) цеолиты активно катализируют дегидроциклизацию алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$ с образованием ароматических углеводородов, преимущественно бензола, толуола и смеси ксилолов [1–3]. Добавки катионов галлия, цинка, кадмия и др. приводят к повышению активности катализаторов. Различия в активности промотированных и непромотированного цеолитных катализаторов связаны с активными центрами, проявляющими свойства кислот Бренстеда и Льюиса. Цель настоящей работы – исследование кислотных центров различающихся по активности промотированных и непромотированного ВК-цеолитных катализаторов методом ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили из цеолита НЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$), изготовитель – Нижегородское АО “Сорбент”. Согласно данным рентгенофазового анализа, цеолит имеет структуру ZSM-5 [4]. В поверхностном слое исследованного цеолита соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), составляет 52. При таком значении кремнеземного модуля поверхности его значение для массива цеолита соответствует 40 [5]. Промотирование выполнено пропиткой растворами нитратов Zn и Cr с последующими сушкой при 120°C (2 ч) и прокаливанием при 500°C . Содержание промоторов в поверхностном слое контролировали методом РФЭС [4].

Спектры диффузного отражения снимали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию катализатора (0.25–0.5 мм) помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 . Образцы предварительно прокаливали

при 600°C на воздухе в течение 2 ч и в вакууме (не хуже 10^{-4} Торр) – 2 ч. Электроноакцепторные свойства поверхности оценивали, используя моноксид углерода в качестве молекулы-зонда, протондонорные свойства гидроксильных групп поверхности – по ИК-спектрам водородно-связанного бензола в области частот, отвечающих колебаниям ОН-групп цеолитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Промотирующее действие добавок Zn и Cr на каталитическую активность исследованного ВК-цеолита в ароматизации пропан-бутановой фракции демонстрируют данные рис. 1. Низкая

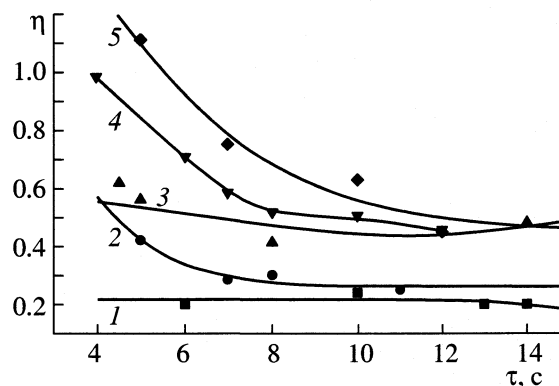


Рис. 1. Зависимости производительности по жидким продуктам (η , г/г катализатора за 1 ч) от времени контакта в реакции превращения пропан-бутановой фракции, катализируемой цеолитом НЦВМ, содержащим цинковый и хромовый промоторы, при $600\text{--}610^\circ\text{C}$; 1 – непромотированный, 2 – промотированный 1% Cr, 3 – промотированный 1% Zn, 4 – промотированный 2% Zn, 5 – промотированный 1% Zn + 1% Cr.

эффективность непротированного цеолита связана с преимущественным протеканием крекинга исходного сырья. Высокая производительность по аренам, достигнутая при временах контакта 4–8 с в случае совместного введения цинка и хрома, указывает на синергизм действия этих промоторов, отмечавшийся ранее в [1, 4].

Активность и селективность промотированных и непротированных цеолитов в реакции ароматизации алканов определяются свойствами присутствующих в их структуре протонодонорных бренстедовских кислотных центров (В-центры), представленных гидроксильными группами различной природы, и электроноакцепторных льюисовских кислотных центров (L-центры), возникающих при термическом дегидроксилировании цеолитов (образование структурных вакансий, координационно ненасыщенных ионов поверхности и решетки) или введении промотирующих ионов. Метод ИК-спектроскопии, в том числе с использованием различных молекул-зондов [6–8], широко используется для получения представлений не только о наличии и природе, но и о силе бренстедовских и льюисовских кислотных центров.

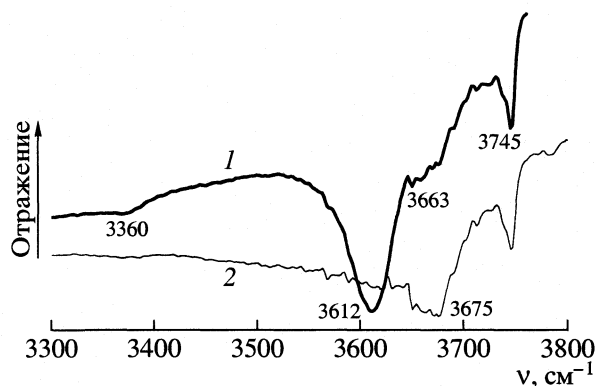


Рис. 2. ИК-спектры бренстедовских кислотных центров – непротированного НЦВМ (1), промотированного ионами цинка и хрома (2).

Бренстедовские кислотные центры. ИК-спектр гидроксильных групп цеолита НЦВМ после термовакуумной обработки (рис. 2, кривая 1; таблица) содержит полосы поглощения (п.п.), типичные для ВК-цеолитов [9–11]. Наиболее интенсивная (при 3612 см⁻¹) относится к сильноокислотным мостиковым ОН-группам, связанным с

Кислотные свойства гидроксильных групп исследованных катализаторов и известных аналогов (v, см⁻¹; PA, кДж/моль; x = SiO₂/Al₂O₃)

Катализатор	x	Si(OH)Al		Al(OH) или промотор (OH)		Si(OH)	
		v	PA	v	PA	v	PA
НЦВМ	40	3612	1158	3663	1195	3745	1348
НЦВМ [13]	33	3610	1167	3680	1225	3740	
HZSM-5 [8]	48	3612–3615	1168	3665	1210	3745	
HZSM-5 [9]	41	3610				3740	
HZSM-5 [11]	30	3610		3660		3740	
НЦВМ + 1% Zn	40	3612	1150	3662	1202	3745	1337
HZSM-5 + 0.81% Zn [9]	41	3605				3735	
НЦВМ + 1% Cr	40	3612		3660	1257	3745	1344
НЦВК + 10% мас. Cr ₂ O ₃ или 8% мас. ZnO [15]	63	3610				3740	
НЦВМ + 2%Zn	40	3614 (3612)	(1242)	3661 (3660)	1300 (1306)	3745 (3745)	(1344)
НЦВМ + 1% Zn + 1% Cr	40			3675 (3653, 3672)	1241–1276 (1287, 1268)	3475 (3745)	1348 (1360)

Примечание. Для HZSM-5 при x = 48 также фиксировалась малоинтенсивная п.п. 3725 см⁻¹. В скобках – значения после цикла реакция–регенерация.

атомами Al и Si кристаллической решетки (обозначены Si(OH)Al). Полоса при 3745 см^{-1} принадлежит слабокислотной силанольной группе Si(OH). Широкая полоса с максимумом 3360 см^{-1} относится к протонированным OH-группам либо к адсорбированным молекулам воды. Малоинтенсивная п.п. 3663 см^{-1} отнесена к В-центрам средней силы – OH-группам, локализованным на координационно ненасыщенных ионах алюминия – Al(OH). Интенсивность п.п. 3612 см^{-1} указывает на высокую концентрацию сильнокислотных мостиковых OH-групп.

Адсорбция слабых оснований на В-центрах цеолитов приводит к резкому падению интенсивности их п.п. за счет образования слабых водородных связей и сдвигу п.п. в низкочастотную область [6, 11, 12]. Для сравнительной оценки бренстедовской кислотности наиболее корректно использовать величину протонного средства (РА), рассчитываемую по величине сдвига $\Delta\nu_{\text{OH}}$ п.п. гидроксильной группы при образовании водородной связи с основанием [6]. Уменьшение значений РА соответствует усилению бренстедовской кислотности. По ИК-спектрам адсорбированного бензола с использованием в качестве стандарта аэросила по уравнению

$$РА^{\text{OH}} = \{РА^{\text{SiOH}} - (1/0.00226) \lg(v_{\text{OH}}^{\text{SiO}_2}/v_{\text{OH}}^2)\} \pm 25 \text{ кДж/моль},$$

где $РА^{\text{SiOH}} = 1390 \text{ кДж/моль}$, $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{SiO}_2}(\text{C}_6\text{H}_6) = 110 \text{ см}^{-1}$ [6], были рассчитаны значения РА для Si(OH)Al, Al(OH) и Si(OH) (таблица). Сравнение полученных величин с данными [13] по адсорбции бензола на OH-группах цеолита HZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$ и HЦВМ с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$, показывает, что исследованный нами HЦВМ с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ характеризуется более сильной бренстедовской кислотностью OH-групп, связанных с ионами алюминия, причем указанные группы присутствуют в исходном цеолите, тогда как в [13] образуются после регенерации цеолита. Следует отметить, что в ИК-спектре HZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$ [9] не фиксируется п.п. Al(OH) в отличие от HZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ [11] (таблица).

ИК-спектр HЦВМ, промотированного 1% Zn, содержит те же п.п. OH-групп (таблица), что и непромотированный цеолит, однако, интенсивность п.п. 3662 см^{-1} заметно усилилась при сохранении интенсивности других п.п. Это, видимо, обусловлено формированием дополнительного количества координационно ненасыщенных ионов алюминия, происходящим при прокаливании модифицированного цеолита, проводимом для разложения нитрата цинка. Отнести возросшую интенсивность п.п. при 3662 см^{-1} к появлению OH-групп, связанных с ионами цинка, не позволяют данные [9]

(таблица): п.п. в области 3662 см^{-1} отсутствовала не только в ИК-спектре исходного цеолита HZSM-5 (Si/Al = 41), но и промотированного цинком. Как указано в [14] п.п. OH-групп, связанные с ионами промоторов, можно ожидать в области 3675 см^{-1} , что также не дает оснований считать возрастание интенсивности п.п. 3662 см^{-1} обусловленным введением Zn^{2+} .

Промотирование 1% Zn не оказало существенного влияния на кислотность В-центров: расхождение значений РА OH-групп на содержащем 1% Zn и непромотированном HЦВМ лежит в пределах погрешности (таблица).

В ИК-спектре HЦВМ, содержащего 1% Cr, интенсивность п.п. 3660 см^{-1} , относимой к Al(OH), также выше, чем в спектре непромотированного HЦВМ, что можно объяснить влиянием процедуры прокаливания. Однако интенсивность п.п. 3612 см^{-1} наиболее кислотной группы Si(OH)Al существенно уменьшилась, что можно связать с ее взаимодействием с ионами Cr. В [15] промотирование ВК-цеолита хромом приводило к аналогичному эффекту при введении 10 мас. % Cr_2O_3 , тогда как введение 10% ZnO не вызвало существенных изменений ИК-спектра. Наши данные также указывают на наличие более существенного взаимодействия хромового промотора с В-центрами по сравнению с цинковым. Интересно, что авторы [15] не наблюдали появления новых п.п., относимых к п.п. OH-групп хромового или цинкового промоторов (таблица).

При адсорбции бензола на Cr/HЦВМ из суммарного спектра не удалось выделить п.п. водородно связанной мостиковой OH-группы при $3230\text{--}3245\text{ см}^{-1}$. Величина РА для OH-групп с п.п. 3660 см^{-1} (таблица), указывает на ослабление кислотных свойств, проявляемых за счет Al(OH). В сочетании со снижением количества сильнокислых мостиковых гидроксильных групп это свидетельствует о существенном уменьшении протонодонорных свойств HЦВМ под действием хромового промотора.

Увеличение содержания Zn до 2% привело к получению ИК-спектра OH-групп, аналогичного наблюдавшемуся при промотировании хромом. С бензолом также взаимодействуют только группы Al(OH), кислотность которых (таблица) оказалась ниже, чем на катализаторе, промотированном Cr. После проведения цикла реакция – регенерация зафиксировано взаимодействие с бензолом всех типов В-центров, однако, их кислотные свойства имели тенденцию к дальнейшему ослаблению (таблица), т.е. свойства В-центров цеолита, промотированного 2% Zn, заметно отличаются от исследованного нами 1%Zn-HЦВМ и катализатора, изученного в [15]. Ароматизирующая активность катализатора, содержащего 2% Zn (рис. 1), заметно выше, чем у катализаторов,

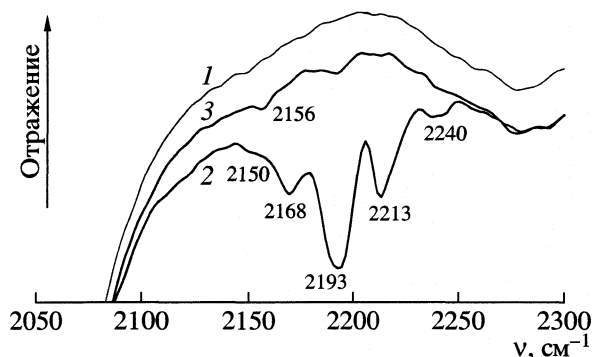


Рис. 3. ИК-спектры цеолита НЦВМ до (1) и после адсорбции СО при 20 Торр (2), после адсорбции СО и вакуумирования (3).

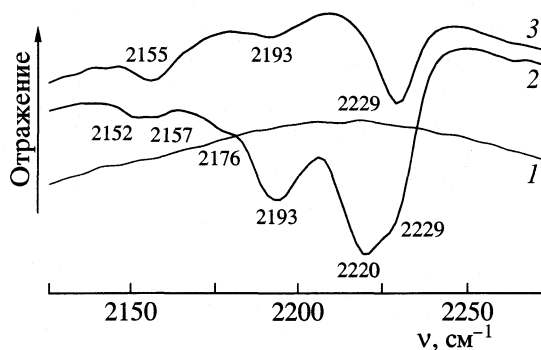


Рис. 4. ИК-спектры цеолита 1%ZnНЦВМ; 1–3 – см. рис. 3.

содержащих 1% Zn или Cr. Это указывает на зависимость каталитических свойств не только от количества и силы В-центров катализатора, но и от концентрации и природы промотора, формирующего L-центры.

ИК-спектр В-центров самого эффективного (см. рис. 1) из исследованных нами катализаторов ароматизации–цеолита НЦВМ, совместно промотированного ионами Zn и Cr, представлен на рис. 2 (спектр 2). Полоса сильноокислотных Si(OH)Al-групп (3612 см^{-1}) практически не фиксируется, В-центры представлены п.п. Si(OH) и широкой п.п. с максимумом при 3675 см^{-1} , близкой по частоте к п.п., отнесенной в [13] к колебаниям OH-группы (3680 см^{-1}), связанной с вне решеточными ионами алюминия. Однако, согласно [14], п.п. 3675 см^{-1} можно отнести к OH-группам, связанным с ионами-модификаторами, в нашем случае – ионами цинка или хрома. Кислотные свойства этих гидроксильных групп (таблица) выражены сильнее, чем в случае катализаторов, промотированных 1%Cr или 2%Zn. После цикла реакция–регенерация широкая п.п. 3675 см^{-1} приобрела два выраженных максимума при 3672 и 3653 см^{-1} (таблица). Как видно из значений РА, проведение цикла реакция–регенерация привело к ослаблению кислотности всех зафиксированных В-центров, наиболее значимому для OH-групп с п.п. 3672 см^{-1} .

Таким образом, НЦВМ, совместно промотированный ионами Zn и Cr, отличается от других катализаторов наличием OH-групп с п.п. при 3672 и 3653 см^{-1} , не идентичных группам Al(OH) с п.п. 3660 см^{-1} . Формирование указанных В-центров, как и возрастание активности катализатора в ароматизации, видимо, объясняется аддитивным промотирующим эффектом ионов цинка и хрома.

Льюисовские кислотные центры. Ароматизирующая активность и селективность непромотированных и промотированных ВК-цеолитов зависят от присутствия в их структуре не только В-, но

и L-центров [1–3], что подтверждается различной активностью в ароматизации (рис. 1) цеолитов НЦВМ, промотированных 1% Cr и 2% Zn, имеющих, как показано выше, сходные ИК-спектральные характеристики В-центров (таблица). Детектирование L-центров проводилось при комнатной температуре с использованием СО в качестве молекулы-зонда.

ИК-спектры СО, адсорбированного на непромотированном НЦВМ (рис. 3) содержат п.п., отнесенные (согласно данным [6–9]): 2168 см^{-1} – к СО, связанному водородной связью с В-центрами; наиболее интенсивная п.п. 2193 см^{-1} – к L-центрам, связанным с координационно ненасыщенными ионами алюминия; 2213 см^{-1} – к СО, связанному с решеточными L-центрами. П.п. 2240 см^{-1} может относиться и к решеточным, и к вне решеточным L-центрам, а п.п. 2150 см^{-1} , возможно, связана с наличием микропримесей оксида алюминия. Вакуумирование катализаторов в течение 30 мин (рис. 3) вызвало резкое уменьшение интенсивности всех п.п.

Промотированный 1% Zn НЦВМ после адсорбции СО (рис. 4) характеризуется малоинтенсивной п.п. 2176 см^{-1} (СО, водородносвязанный с В-центрами) при сохранении интенсивной п.п. 2193 см^{-1} (СО, взаимодействующего с L-центром, связанным с вне решеточными ионами алюминия). Полученные нами данные существенно отличаются от полученных в работе [9], где после промотирования цеолита HZSM-5 цинком в ИК-спектре адсорбированного СО интенсивность п.п. 2170 см^{-1} , а значит, и В-кислотность были достаточно высоки, а п.п. 2190 см^{-1} , связанная с присутствием вне решеточных ионов алюминия, исчезала. Наиболее интенсивны (рис. 4) п.п. 2220 и 2229 см^{-1} , которые можно отнести к СО, связанному как с решеточными L-центрами, так и с L-центрами–ионами цинка. Аналогичные п.п. СО наблюдались в [9] на HZSM-5, промотированном 0.81% Zn. Однако интенсивность низкочастотной

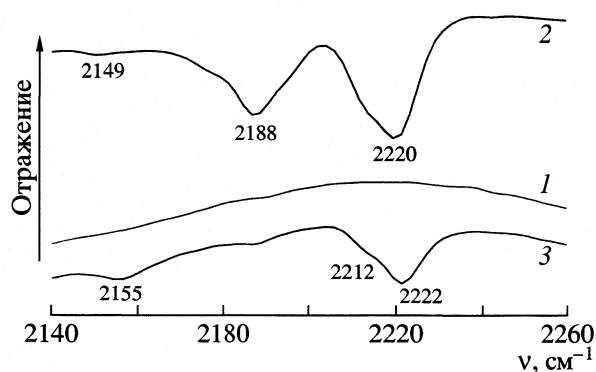


Рис. 5. ИК-спектры цеолита HZSM-5 + 1%Zn + 1%Cr после цикла реакция–регенерация; 1–3 – см. рис. 3.

полосы была существенно меньше. Сохранение в ИК-спектре 1% Zn HZSM-5 интенсивной п.п. при 2229 см^{-1} после вакуумирования позволяет соотнести ее с присутствием ионов цинка: на непромотированном HZSM-5 п.п. адсорбированного СО после вакуумирования не фиксировались. В [9] отмечается, что ионы цинка присутствуют в цеолите HZSM-5 преимущественно в виде микрокластеров оксида цинка и не участвуют в ионном обмене с гидроксильными группами. Зафиксированные нами интенсивные п.п. 2193 и 2220 см^{-1} свидетельствуют о более разнообразном координационном окружении ионов цинка, например, о взаимодействии с ионами алюминия.

Увеличение содержания цинкового промотора до 2% привело к уменьшению интенсивности п.п. 2191 см^{-1} , а также снижению интенсивности п.п. 2230 см^{-1} относительно п.п. 2221 см^{-1} . Сохранение после вакуумирования интенсивного сигнала L-центров не только при 2230, но и при 2222 см^{-1} , можно объяснить их принадлежностью ионам промотора. ИК-спектры адсорбированного СО на том же катализаторе, подвергнутом циклу реакция–регенерация, идентичны спектрам свежеприготовленного катализатора.

ИК-спектр СО, адсорбированного на цеолите HZSM-5, промотированном 1% хрома, мало отличается от наблюдавшегося при промотировании 2% цинка, п.п. льюисовских центров 2230 см^{-1} выражена еще менее отчетливо. Таким образом, по спектрам адсорбированного СО не удалось зафиксировать качественных отличий L-центров этих двух катализаторов, имеющих разную ароматизирующую активность (рис. 1). Имеющиеся спектральные данные не достаточны для корректной оценки различий в силе и концентрации L-центров этих катализаторов как возможных причин разной каталитической активности.

ИК-спектр СО, адсорбированного HZSM-5, совместно промотированным цинком и хромом, показан на рис. 5. Полоса 2230 см^{-1} , характерная

для образцов, промотированных цинком, отсутствует. Кроме п.п. СО, связанного с ионом промотора (2222 см^{-1}), фиксируется плечо при 2212 см^{-1} , наблюдавшееся у непромотированного цеолита и, видимо, относящееся с решеточным L-центрам. Интенсивную п.п. при 2187–2188 см^{-1} можно отнести к адсорбции СО ионами алюминия, а плечо при 2175 см^{-1} к адсорбции на В-центрах. Проведение цикла реакция–регенерация позволяет фиксировать п.п. при 2212 и 2222 см^{-1} (рис. 5) и после вакуумирования.

Таким образом, анализ ИК-спектров оксида СО, адсорбированного исследованными катализаторами, выявил существенные изменения в относительной интенсивности п.п., отнесенных к взаимодействию с L-центрами различной природы, присутствующими в исходном цеолите и формируемыми при действии цинкового промотора, хромового промотора и при совместном промотировании.

Согласно [15], цинковый промотор проявляет активность в ароматизации за счет способности к диссоциативной адсорбции алканов, тогда как хромовый промотор считается неактивным. Наши данные (рис. 1) показали, что ионы хрома проявляют промотирующее действие в катализе реакции ароматизации алканов при совместном с ионами цинка введении в цеолит HZSM-5. При этом методом ИК-спектроскопии зафиксировано формирование В-центров новой природы и изменение относительного содержания различных по природе L-центров. Отмеченное в [16] отсутствие совместного влияния цинкового и хромового промоторов на активность цеолита типа пентасил в превращениях олефинов может быть связано как с количеством промоторов (30% от числа атомов алюминия решетки), со способом промотирования (смешивание твердых образцов и прокаливание), так и с иной природой субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (программа “Топливо и энергетика”, грант 03.01.039), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32508) и ОАО “Газпром” (договор № 0501-02-2.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х. М., Дергачев А. А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 6. С. 1071.
2. Куменов Б. И., Белоусова О. Ю. Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах. М.: Химия, 2000. 95 с.
3. Giannetto G., Monque R., Galiasso R. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. № 2. P. 274.
4. Дедов А. Г., Локтев А. С., Кунашев Л. Х. и др. // Хим. технология. 2002. № 8. С. 15.

5. Миначев Х.М., Бондаренко Т.Н., Дергачев А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 2667.
6. Паукичтис Е.А., Юрченко Э.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
7. Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. С. 557.
8. Kustov L.M., Kazansky V.B. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5247.
9. Kazansky V.B., Borovkov V.Yu., Serikh A.I. et al. // Catal. Lett. 2000. V. 66. № 1–2. P. 39.
10. Shin S. // J. Catal. 1983. V. 79. P. 390.
11. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 3. С. 445.
12. Makarova M.A., Ojo A.F., Karim K. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 14. P. 3619.
13. Брагин О.В., Кустов Л.М., Боровков В.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 391.
14. Брагин О.В., Васина Т.В., Ходаков А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 6. С. 1291.
15. Кустов Л.М., Кондратьев Д.А., Красиева Т.Б. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 169.
16. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Харсон М.С. и др. // Там же. 1989. Т. 30. № 1. С. 193.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ
НА Co–Mo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРАХ В РЕАКЦИИ
КРЕКИНГА ПРОПАНА

© 2004 г. Я. Грамс, Я. Горальский, Т. Парыйчак

Институт общей и экологической химии, Технологический институт, Польша, г. Лодзи

E-mail: jgrams@p.lodz.pl

Поступила в редакцию 16.01.2004 г.

Определены количества и реакционная способность углеродных отложений, возникающих на поверхности катализатора Co–Mo/Al₂O₃, в процессе крекинга пропана. Кривые термопрограммированного окисления (ТПО) зауглероженных Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов указывают на существование двух форм углеродных отложений с различной реакционной способностью по отношению к кислороду. В процессе термопрограммированной поверхностной реакции с водородом (ТПВ) удаляется только часть углерода. Наблюдается очень маленький выход метана за счет углерода поверхности. Изменение содержания Mo в Co–Mo/Al₂O₃ не влияет на количество и реакционную способность углеродных отложений, возникающих на поверхности катализатора в процессе крекинга пропана. Произведены измерения каталитической активности и анализ общего количества углерода.

Известно, что одной из главных причин дезактивации катализаторов нефтяной индустрии является зауглероживание поверхности [1–4]. Углеродные отложения приводят к блокировке пор катализатора и отравлению активных центров [5, 6]. В случае катализаторов типа металл/носитель отложения углерода происходят в равной степени как на металле, так и на поверхности носителя [7]. Рассматриваются несколько моделей образования углеродных отложений [4, 8–11]. Различают атомарный, растворенный, волокнистый, аморфный углерод и графит на поверхности катализаторов [12]. Несмотря на большое количество работ в этом направлении [12–16], вопрос возникновения углеродоподобных отложений все еще остается невыясненным.

Катализаторы Co–Mo/Al₂O₃ широко используются в реакциях гидродесульфуривания, которые являются одним из наиболее важных процессов превращения сырой нефти в нефтепродукты [4]. Дезактивация катализаторов в результате зауглероживания поверхности приводит к существенным экономическим затратам. Одной из главных целей научных исследований является ограничение нежелательного влияния углеродных отложений на активность катализатора и оптимизация условий его регенерации.

Целью настоящей работы является определение количества и реакционной способности углеродных отложений на Co–Mo/Al₂O₃-катализаторе. В качестве контрольной реакции (для получения зауглероженной поверхности и для оценки каталитической активности) была использована реакция крекинга пропана. Зауглероженные ка-

тализаторы исследовались методами термопрограммированного окисления (ТПО) и восстановления (ТПВ), которые широко используются для определения и изучения свойств углеродоподобных отложений на катализаторах [17–19]. В работе проведен анализ общего количества углеродных отложений и измерения активности катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Co/Al₂O₃ и Mo/Al₂O₃-катализаторы были приготовлены пропиткой γ -Al₂O₃ водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O или (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O. После выпаривания воды, катализаторы сушили 4 ч на воздухе при 100°C. Затем образцы прокаливались 4 часа при 350°C. В случае Co–Mo/Al₂O₃-катализатора пропитка проводилась в два этапа. Что касается влияния последовательности пропитки солями Co и Mo [20], то в настоящей работе в первую очередь осуществлялась пропитка солью Mo. Затем катализатор проходил те же стадии выпаривания, сушки и прокалки, что и монометаллический катализатор. Такой же цикл обработки проходил катализатор после пропитки вторым металлом – кобальтом. В табл. 1 представлены данные о содержании металла (определенные методом плазменной эмиссионной спектроскопии – ICP-AES) и удельная поверхность катализаторов (определенная по адсорбции азота).

Реакция крекинга пропана использовалась для получения зауглероженных катализаторов. Процесс проводился в проточном реакторе при атмосферном давлении и скорости потока 40 см³/мин.

Перед началом опыта катализаторы восстанавливались 1 ч в потоке водорода при 500°C. Зауглероживание катализаторов осуществлялось при различных температурах (350–450°C) и различной продолжительности опыта (от 1 до 6 ч).

Общее количество углеродных отложений на катализаторах определялось с помощью прибора Shimadzu-ТОС 5000 с приставкой для твердых образцов.

Зауглероженные катализаторы исследовались методами ТПО и ТПВ. Образцы помещались в кварцевый реактор и нагревались с линейной скоростью (15 К/мин) до максимальной температуры (ТПО – 800°C, ТПВ – 900°C). Для измерения температуры использовали термопару (хромель–алюмель), которая была погружена в слой катализатора. В ТПО- и ТПВ-экспериментах использовалась смесь газов 8% O₂/Ar и 5% H₂/Ar соответственно, скорость потока составляла 50 см³/мин. Реактор на выходе соединялся с квадрупольным масс-спектрометром для регистрации CO₂ (*m/z* = 44), CO (*m/z* = 28) и CH₄ (*m/z* = 16). Образцы зауглероженного катализатора были разделены на две части. Одна часть исследовалась методом ТПО для определения реакционной способности углеродных отложений в окислительной атмосфере. Вторая часть использовалась в ТПВ-экспериментах, результаты которых позволяют оценить количество углерода, участвовавшего в образовании метана.

Измерения активности проводили с помощью импульсного метода. Проба газа (пропана) объемом 0.5 см³ вводилась в проточный реактор, содержащий 0.1 г катализатора. В процессе реакции измерялось количество C₁- и C₂-фракций углеводородов с помощью газового хроматографа GC-14B Shimadzu, оснащенного катарометром.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТОВ

Физико-химические свойства катализаторов Co/Al₂O₃ [21–25], Mo/Al₂O₃ [26–28] и Co-Mo/Al₂O₃ [20, 29, 30] описаны в более ранних работах.

В табл. 2 представлено количество углерода, образовавшееся на катализаторах в процессе крекинга пропана. Количество углеродных отложений на катализаторе Co-Mo/Al₂O₃ увеличивается с увеличением температуры и продолжительности реакции. Эти значения составляют менее 1% в случае образцов, зауглероженных при 350°C в течение 2 ч и ~8% для катализаторов, зауглероженных при 400°C. Содержание молибдена в катализаторе не влияет на общее количество образовавшегося углерода на поверхности. Количество углеродных отложений на Co-Mo/Al₂O₃ сравнимо с количеством углерода, образовавшимся на Co/Al₂O₃ при одинаковых условиях реакции (7.4% при температуре реакции 400°C и продолжитель-

Таблица 1. Содержание металла и удельная поверхность катализаторов (s)

Катализатор	[Co]	[Mo]	s, м ² /г
	мас. %		
Co/Al ₂ O ₃	9.3	–	131
Mo/Al ₂ O ₃	–	9.7	141
Co-Mo/Al ₂ O ₃	12.1	0.6	104
	12.4	2.4	87
	11.6	4.3	113
	11.6	11.9	92

Таблица 2. Количество углерода (x, мас. %), отложившегося на Co/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ в реакции крекинга пропана (τ – продолжительность реакции, ч)

t, °C	τ	x
9.3%Co/Al ₂ O ₃		
350	2	0.73
350	6	1.11
400	1	7.40
9.7%Mo/Al ₂ O ₃		
450	1	0.35
450	6	0.87
12.1%Co-0.6%Mo/Al ₂ O ₃		
350	2	0.76
350	6	1.29
400	1	7.49
12.4%Co-2.4%Mo/Al ₂ O ₃		
350	2	0.61
350	6	1.13
400	1	8.19
11.6%Co-4.3%Mo/Al ₂ O ₃		
350	2	0.67
350	6	0.93
400	1	7.88
11.6%Co-11.9%Mo/Al ₂ O ₃		
350	2	0.80
350	6	1.05
400	1	8.28

ности процесса 1 ч), и существенно выше, чем на Mo/Al₂O₃. Количество углеродных отложений на поверхности этих катализаторов незначительно и составляет 0.87% для образца, зауглероженного в течение 6 ч при 450°C.

ТПО-профили зауглероженных Co-Mo/Al₂O₃-катализаторов (рис. 1, рис. 2) показывают две области образования CO₂ с максимумами ~401–455°C и

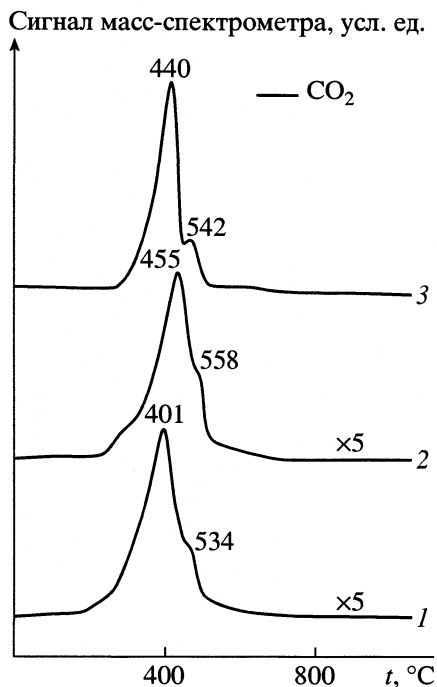


Рис. 1. Кривые ТПО образца 11.6% Co-11.9%Mo/Al₂O₃, зауглероженного при: 1 – 350°C, 2 ч; 2 – 350°C, 6 ч; 3 – 400°C, 1 ч.

530–558°C. Увеличение температуры и продолжительности реакции крекинга пропана (зауглероживания поверхности) приводит к сдвигу этих максимумов в область более высоких темпера-

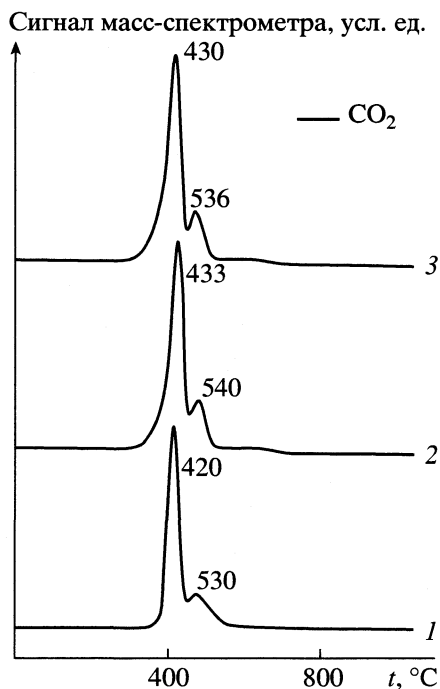


Рис. 2. Кривые ТПО образцов 1 – 12.1%Co-0.6%Mo/Al₂O₃, 2 – 12.4%Co-2.4%Mo/Al₂O₃ и 3 – 11.6%Co-4.3%Mo/Al₂O₃, зауглероженных при 400°C, 1 ч.

тур. Согласно [31, 32], это связано с изменением структуры углеродных отложений в процессе реакции (увеличение степени графитизации). Кривые ТПО Co-Mo/Al₂O₃-катализаторов не показывают выделения CO₂ в интервале низких температур (200–400°C) [33], по сравнению с Co/Al₂O₃-катализаторами [33] (рис. 3). При температурах выше 400°C температуры горения углерода сравнимы с максимумами, полученными для Co/Al₂O₃. Увеличение содержания молибдена вызывает незначительный сдвиг максимума выделения CO₂ в область высоких температур. В случае зауглероженного Mo/Al₂O₃ эффект выделения CO₂ (рис. 3) имеет существенно меньшую интенсивность, чем для Co-содержащих катализаторов. Поэтому, в случае Co-Mo/Al₂O₃-катализаторов, в процессе ТПО не наблюдается пик CO₂, возникающий при окислении углеродных отложений на Mo (он может перекрываться более интенсивным эффектом – удалением углерода с других частей поверхности катализатора).

В ходе ТПВ-экспериментов в виде CH₄ и CO удаляется только часть отложений с поверхности катализаторов. Возможным источником кислорода при образовании CO в атмосфере водорода могут служить гидроксильные группы оксида алюминия [17]. На рис. 4 представлены результаты, полученные для катализаторов Co/Al₂O₃ и Mo/Al₂O₃. Для Co/Al₂O₃, зауглероженного при 400°C (1 ч), выделение метана достигает максимального значения при 570°C. Образование метана сопровождается выделением CO с максимумом при 595°C. ТПВ-данные зауглероженного Mo/Al₂O₃-катализатора указывают на образование очень малых количеств метана в ходе экспе-

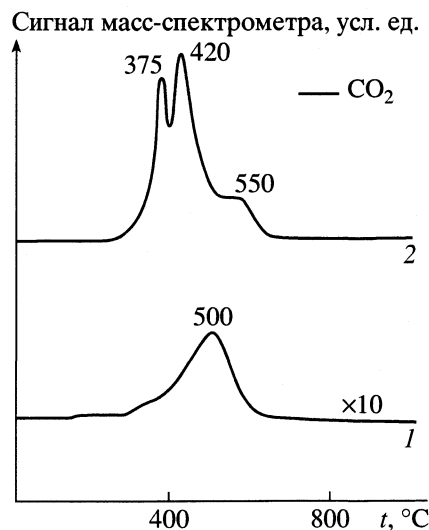


Рис. 3. Кривые ТПО образцов 1 – 9.7%Mo/Al₂O₃ и 2 – 9.3%Co/Al₂O₃, зауглероженных при 400°C, 1 ч.

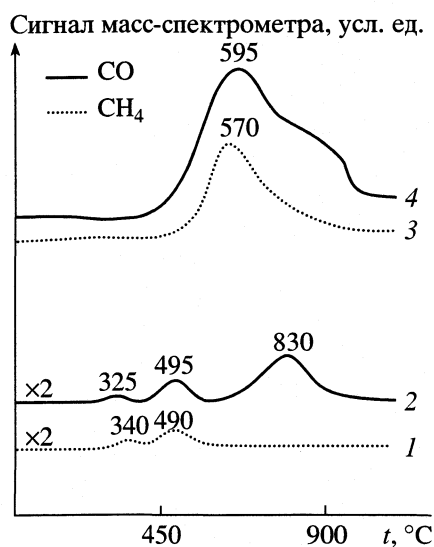


Рис. 4. Кривые ТПВ образцов 1, 2 – 9.7%Mo/Al₂O₃ и 3, 4 – 9.3%Co/Al₂O₃ зауглероженных при 400°C, 1 ч.

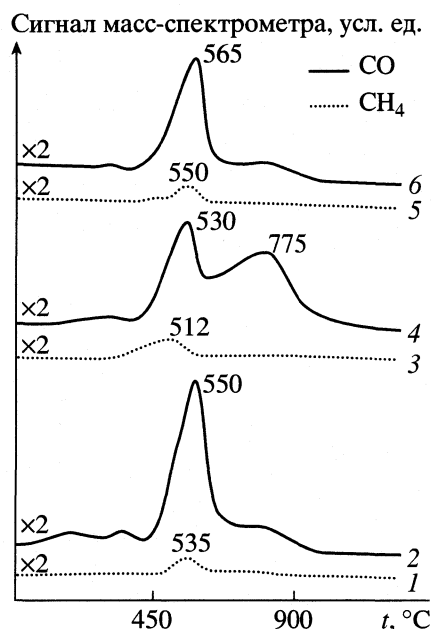


Рис. 5. Кривые ТПВ катализатора 11.6%Co–11.9%Mo/Al₂O₃, зауглероженного при: 1, 2 – 350°C, 2 ч; 3, 4 – 50°C, 6 ч; 5, 6 – 400°C, 1 ч.

римента. В интервале температур от 300 до 900°C наблюдается выделение CO. Количество метана в случае Co–Mo/Al₂O₃-катализатора (рис. 5) образуется существенно меньше, чем для Co/Al₂O₃. ТПВ-профили для этих двух катализаторов идентичны, однако максимумы выделения CH₄ и CO для Co–Mo/Al₂O₃ смещены на несколько десятков градусов по сравнению с катализатором Co/Al₂O₃ и расположены в интервале от 512 до 550°C и 530–775°C соответственно. Увеличение продолжительности реакции зауглероживания (от 1 до 6 ч) приводит к появлению второго эффекта, связанного с образованием CO с максимумом при 775°C. Содержание Mo не влияет существенно на характер ТПВ-кривой Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов.

ТПО всех катализаторов приводит к полному удалению углерода с поверхности. При использовании ТПВ существенная часть углеродных отложений остается на катализаторе. Эти остаточные количества углерода могут быть удалены последующим ТПО-экспериментом. Таким образом, методом ТПО можно не только эффективно удалить углерод с поверхности катализаторов, но также провести эту операцию при более низких температурах, чем ТПВ.

Активность катализаторов в реакции крекинга пропана представлена в табл. 3. В случае Co/Al₂O₃ выход C₁- и C₂-углеводородов увеличивается с увеличением температуры и достигает максимума при 600°C. Выше этой температуры наблюдается уменьшение активности катализатора. Mo/Al₂O₃-катализатор проявляет более низкую активность во всем температурном интервале. Выход метана при высокой температуре (800°C) составляет 28 ммоль/г катализатора. При

температурах до 600°C наивысшую активность проявляет катализатор Co/Al₂O₃, однако при повышенных температурах более высокий выход C₁- и C₂-углеводородов наблюдается на Co–Mo/Al₂O₃-катализаторах. Измерения, проведенные на биметаллических катализаторах с различным содержанием Mo, показывают, что более высокой активностью обладают образцы, содержащие небольшие количества молибдена (0.6–4.3%).

Таким образом, исследование зауглероженных в процессе крекинга пропана Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов методом ТПО показывает, что углерод на образцах присутствует в виде двух форм с различной реакционной способностью по отношению к кислороду. Углеродные отложения на Co–Mo/Al₂O₃ обладают меньшей реакционной способностью, чем на Co/Al₂O₃. Содержание Mo в Co–Mo/Al₂O₃ существенно не влияет на количество и реакционную способность углерода, образовавшегося на поверхности катализатора. В случае Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов метод ТПВ не может быть использован для очистки поверхности катализатора в полном объеме из-за малой степени метанизации углеродных отложений. Поэтому, наилучшим способом удаления подобных отложений является использование метода ТПО. Однако, необходим четкий контроль за температурой для избежания возможной деструкции поверхности катализатора.

Таблица 3. Активность катализаторов в реакции крекинга пропана

$t, ^\circ\text{C}$	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
	9.3%Co/Al ₂ O ₃		9.7%Mo/Al ₂ O ₃		11.6%Co–11.9%Mo/Al ₂ O ₃	
350	10	2.0	–	–	0.5	0.8
400	11	12	–	–	1.6	4.9
450	28	5.9	–	–	15	5.9
500	42	8.9	–	0.02	23	6.9
550	43	8.3	0.1	0.25	27	7.4
600	51	8.3	0.7	0.52	47	6.9
650	50	8.9	2.5	0.88	65	7.0
700	38	4.6	9.7	1.0	67	6.5
750	36	5.3	26	1.4	73	6.9
800	31	6.2	28	1.2	75	8.5
					11.6%Co–4.3%Mo/Al ₂ O ₃	
500					30	7.6
					12.4%Co–2.4%Mo/Al ₂ O ₃	
500					38	7.1
					12.1%Co–0.6%Mo/Al ₂ O ₃	
500					33	7.2

Обозначения: c_1 и c_2 – выход C₁- и C₂-углеводородов, ммоль/г катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rostrup-Nielsen J.R.* // *Catal. Today.* 1997. V. 37. P. 225.
2. *Coke Formation on Metal Surfaces* / Ed. by L.F. Albright, R.T.K. Baker. Washington DC: American Chemical Society, 1982.
3. *Activation and Deactivation, and Poisoning of Catalysts* / Ed. by J.B. Butt, E.E. Petersen. N.Y.: Academic Press, 1988.
4. *Furimsky E., Massoth F.E.* // *Catal. Today.* 1999. V. 52. P. 381.
5. *Mann R.* // *Ibid.* 1997. V. 37. P. 331.
6. *Chu K.-S., Hanson F.V., Massoth F.E.* // *Fuel Process. Technol.* 1994. V. 40. P. 79.
7. *van Dorn J., Moulijn J.A., Djega-Mariadassou G.* // *Appl. Catal.* 1990. V. 63. P. 77.
8. *Lewis I.C., Singer L.S.* // *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 1986. V. 31. P. 834.
9. *Krishnankutty N., Rodriguez N.M., Baker R.T.K.* // *J. Catal.* 1996. V. 158. P. 217.
10. *Trimm D.L.* // *Catal. Today.* 1997. V. 37. P. 223.
11. *Absi-Halabi M., Stanislaus A., Trimm D.L.* // *Appl. Catal.* 1991. V. 72. P. 193.
12. *Bond G.C.* // *Appl. Catal. A.* 1997. V. 149. P. 3.
13. *Marafi M., Stanislaus A.* // *Ibid. A.* 1997. V. 159. P. 259.
14. *Dong D., Jeong S., Massoth F.E.* // *Catal. Today.* 1997. V. 37. P. 267.
15. *Bayraktor O., Kugler E.L.* // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 233. P. 197.
16. *Liu H., Su L., Wang H. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 236. P. 263.
17. *Querini C.A., Fing S.C.* // *Catal. Today.* 1997. V. 37. P. 277.
18. *Fung S.C., Querini C.A.* // *J. Catal.* 1992. V. 138. P. 240.
19. *Nagaoka K., Seshan K., Aika K., Lercher J.A.* // *Ibid.* 2001. V. 197. P. 34.
20. *Arnoldy P., Franken M.C., Scheffer B., Moulijn J.A.* // *Ibid.* 1985. V. 96. P. 381.
21. *Arnoldy P., Moulijn J.A.* // *Ibid.* 1985. V. 93. P. 38.
22. *Rynkowski J., Paryjczak T.* // *Przem. Chem.* 1988. V. 67(11). P. 504.
23. *Paryjczak T., Rynkowski J., Krzyzanowski K.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 26(3–4). P. 253.
24. *Jongsomjit B., Panpranot J., Goodwin Jr. J.G.* // *J. Catal.* 2001. V. 204. P. 98.
25. *Voss M., Borgmann O., Wedler G.* // *Ibid.* 2002. V. 212. P. 10.
26. *Okamoto Y. et al.* // *Appl. Catal. A.* 1998. V. 170. P. 315.
27. *Abello M.C., Gomez M.F., Ferretti O.* // *Ibid.* 2001. V. 207. P. 421.
28. *Caceres C.V., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A. et al.* // *J. Catal.* 1985. V. 95. P. 501.
29. *Sarbak Z.* // *Acta Chim. Hung.* 1990. V. 127(5). P. 655.
30. *Makovsky L.E., Stencel J.M., Brown F.R. et al.* // *J. Catal.* 1984. V. 89. P. 334.
31. *Boskovic G., Smith K.J.* // *Catal. Today.* 1997. V. 37. P. 25.
32. *Holmes S.M., Garforth A., Maunders B., Dwyer J.* // *Appl. Catal. A.* 1997. V. 151. P. 335.
33. *Góralski J., Grams J., Paryjczak T., Rzeźnicka I.* // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 2025.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АКТИВНОСТЬ
ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

© 2004 г. Н. В. Холодкова*, И. Н. Базанова*, В. П. Гостикин*,
Г. В. Голубкова**, М. В. Лукин*

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии,
Новосибирск

Поступила в редакцию 12.04.2002 г.

После доработки 16.02.2004 г.

Показано, что механохимическое сплавление как метод получения прекурсоров для никелевых катализаторов гидрирования обеспечивает высокую каталитическую активность, объясняемую неравновесностью структуры, приводящей к изменению адсорбционных свойств катализатора. Впервые методом адсорбционно-калориметрического титрования определены теплоты адсорбции водорода на катализаторе, полученном механохимическим сплавлением.

Традиционным методом приготовления никель-алюминиевых сплавов-прекурсоров катализаторов гидрирования является пирометаллургическое (ПМ) сплавление компонентов в высокочастотных печах. В настоящее время разработан и привлекает все большее внимание альтернативный метод – механохимическое (МХ) сплавление в энергонапряженных активаторах планетарного типа [1]. В результате образуются сплавы с высокой дефектностью кристаллической решетки вследствие образования твердого раствора вычитания, а также возникновения структурных дефектов пластической деформации [2]. МХ-метод позволяет совместить несколько операций: получение сплава заданного состава, его измельчение и модифицирование скелетного никелевого катализатора металлами и их оксидами. Метод открывает большие возможности при регенерации отработанных никелевых катализаторов [3].

Целью настоящей работы было выяснить, как механическое сплавление компонентов влияет на активность, структурные и адсорбционные свойства никеля Ренея и катализаторов на основе трехкомпонентных систем Ni–Al–Me (Me: Ti, Mo, Mn, V, W).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никель-алюминиевые сплавы с добавками элементов 4-го периода (Ti, Mn, V) и 6-й группы переходных металлов (Mo, W) получали в активаторе планетарного типа АГО-2 с водяным охлаждением барабанов в течение 40 мин. Сплавы выщелачивали 25%-ным раствором NaOH в течение 1 ч при 273 К и 4 ч при 373 К. Катализатор отмы-

вали от алюминатов и щелочи дистиллированной водой.

Активность катализаторов проверяли в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия и малеиновокислого натрия (I) в 0.01 н. NaOH при 303 К и давлении H₂ 0.1 мПа. Опыты проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием, что позволило исключить внешнедиффузионное торможение реакции. Активность катализаторов характеризовали наблюдаемой скоростью поглощения водорода *r* в области концентраций, отвечающих нулевому порядку по гидрируемому соединению.

Рентгенографический анализ исходных сплавов и катализаторов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α-излучение, графитовый монокроматор, режим пошагового сканирования, интервал съемки 2θ = 10°–80°). Сплавы прессовали в таблетки. Катализаторы, полученные выщелачиванием соответствующих сплавов, отмывали от щелочи, смешивали с вазелином и исследовали в слое толщиной 1 мм. Размер блоков – областей когерентного рассеивания – (*D*, нм) и величину микродеформации ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %) определяли из уширения дифракционных линий структуры В2 методом гармонического анализа формы рентгеновской линии.

Адсорбцию водорода на катализаторе изучали методом адсорбционно-калориметрического титрования, в основу которого положено экспериментальное определение теплот гидрогенизации I водородом из газовой фазы и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора. Расчет теплот адсорбции водорода Δ_аH(H₂) проводили по уравнению [4, 5]:

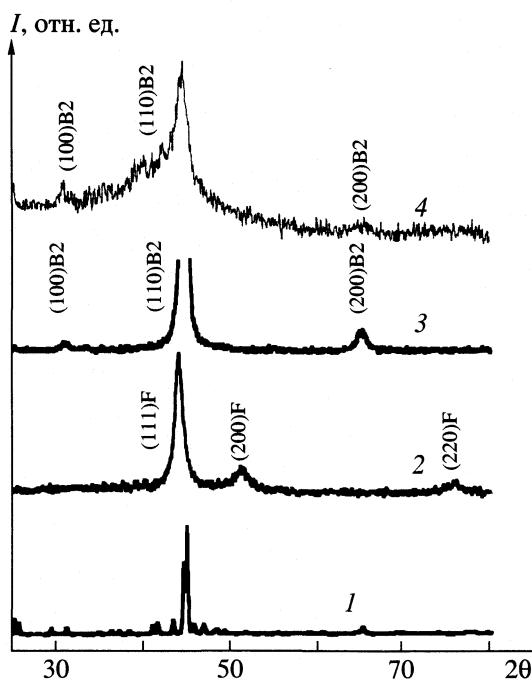


Рис. 1. Рентгенограммы ПМ- (1, 2) и МХ- (3, 4) сплавов (1, 3) и катализаторов (2, 4) состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$.

$$\Delta_a H(H_2) = \Delta_f H(R) - \Delta_{га} H(R) + \Delta, \quad (1)$$

где $\Delta_f H(R)$ – теплота гидрирования органического соединения водородом газовой фазы, $\Delta_{га} H(R)$ – теплота гидрирования I водородом, адсорбированным на катализаторе, или теплота химического обезводороживания, Δ – вклад теплоты адсорбции продукта реакции в тепловой эффект химического обезводороживания.

Опыты проводили в 0.1 н. растворе гидроксида натрия. Катализатор перед опытом насыщали водородом в растворителе. Для химического обезводороживания применяли раствор I. Определение $\Delta_f H(R)$ и $\Delta_{га} H(R)$ проводили в герметичном калориметре с изотермической оболочкой при 303 К. Методики калориметрического определения тепловых эффектов, входящих в уравнение (1), более подробно описаны в [5–7].

Для адсорбционных исследований катализатор предварительно подвергали циклической обработ-

Таблица 1. Структурные параметры МХ- и ПМ-сплавов (состава, ат. %: Ni – 31.5, Al – 68.5) и полученных из них катализаторов

Образец	a , нм	D , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	a , нм	D , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
	сплав			катализатор		
ПМ	–	25.9	0.18	0.3547	11.0	0.32
МХ	0.2860	13.3	0.29	0.2878	9.9	0.35

ке пероксидом водорода с целью удаления остаточного алюминия [6]. Выщелачиванием сплава не удается извлечь весь алюминий. В зависимости от режима выщелачивания и состава сплава концентрация остаточного алюминия может достигать 20 мас. %. Остаточный алюминий никеля Реннея обладает высокой реакционной способностью и может окисляться в ходе эксперимента по определению теплот гидрогенизации [7]. С целью предупреждения окисления поверхности катализатора H_2O_2 определяли активность катализатора в реакции гидрирования I до и после обработки пероксидом водорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура скелетных никелевых непротированных катализаторов, полученных ПМ- и МХ-сплавлением, изучена в [4, 8, 9]. Как и в работах [8, 9], наши результаты подтверждают, что выщелачивание ПМ-сплава состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$, представляющего собой смесь интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$, приводит к образованию гранцентрированной кристаллической (ГЦК) структуры Ni с периодом решетки $a = 0.3547$ нм. Механохимическое сплавление формирует метастабильную структуру NiAl типа B2 с $a = 0.2860$ нм. При выщелачивании МХ-сплава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ структура B2 сохраняется (рис. 1). Однако возрастает период решетки катализатора (0.2878 нм). Из данных табл. 1 следует, что изменение структуры при выщелачивании ПМ-сплава сопровождается уменьшением более, чем в 2 раза размера блоков и ростом величины микродеформаций. Аналогичное, но менее заметное изменение структурных характеристик наблюдается и для МХ-объектов при сохранении их структуры B2. Авторами [9] было показано, что только при термической обработке (770 К) МХ-катализатора происходит переход его метастабильной структуры B2 в упорядоченную ГЦК-структуру Ni.

Обработка никелевых катализаторов пероксидом водорода (табл. 2) показала, что процессы удаления алюминия из ПМ- и МХ-катализатора отличались, при этом в пределах погрешности эксперимента из обоих катализаторов удалялось одинаковое количество алюминия.

На рис. 2 представлена зависимость теплоты гидрирования I водородом, адсорбированным на поверхности МХ- и ПМ-катализаторов $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ от количества прореагировавшего вещества в 0.01 н. растворе гидроксида натрия при 303 К. Как следует из рис. 2, количество I, вступившее в реакцию как с МХ-, так и ПМ-никелевым катализатором, совпадает с учетом погрешности эксперимента и эквивалентно содержанию водорода (15–20 см³ H₂/г Ni) в скелетном никелевом катализаторе [4–7]. Теплота гидрирования I водородом из газовой фазы на МХ-катализаторе составила –77.0 кДж/моль, что

Таблица 2. Результаты циклической обработки ПМ- и МХ-катализаторов состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ пероксидом водорода в среде 25% NaOH при 338 К

$q_{H_2O_2} \times 10^3$	$q_{H_2} \times 10^3$	$q_{Al} \times 10^3$	$q_{Al}, \%$	r_I°	r_I
ПМ					
1.51	0.21	0.87	6.55	282.0	288.0
1.57	0.43	0.76			
1.64	0.65	0.65			
1.80	1.46	0.23			
МХ					
1.43	0.28	0.81	7.98	356.0	320.0
1.45	0.25	0.80			
1.63	0.68	0.64			
1.79	0.54	0.84			

Обозначения: $q_{H_2O_2}$ – количество H_2O_2 , вводимое в реактор, моль/г; q_{H_2} – количество поглощенного водорода, моль/г; q_{Al} – количество алюминия, удаленного из катализатора, рассчитанное из материального баланса, моль/г; r_I° и r_I – скорости гидрирования I до и после обработки H_2O_2 соответственно, $cm^3/(мин \cdot г)$.

в 2 раза ниже теплот гидрирования для ПМ-катализатора [4–7], причем это нельзя связывать с дезактивацией катализатора при обработке H_2O_2 , о чем свидетельствует сохранение активности по I (табл. 2).

Из приведенных данных, согласно уравнению (1), были рассчитаны теплоты адсорбции водорода на МХ- и ПМ-катализаторах. Из данных рис. 3 следует, что теплоты адсорбции водорода на МХ-катализаторе в 1.5–2.0 раза ниже, чем на ПМ-катализаторе. Таким образом, метод получения прекурсоров для никелевых катализаторов оказывает значительное влияние на их структурные, каталитические и адсорбционные свойства.

Имеется ограниченное количество работ, посвященных сплавам Ni–Al–Me, полученным ПМ- и МХ-методами [8–15]. При введении в ПМ-сплавы никеля и алюминия третьих компонентов они либо входят в состав твердого раствора, либо частично образуют свою фазу. В ПМ-сплавах Ni, Al и Ti образуются фазы $TiAl_3$ и $NiTiAl_2$. При их выщелачивании наряду с никелем образуется фаза $TiO_2 \cdot H_2O$. Ванадий находится в сплаве Ni–Al–V в виде VAI_3 [8, 11]. В МХ-сплавах ванадий и титан не обнаруживаются в свободном виде вследствие образования твердых растворов замещения. Введение марганца в ПМ-сплав уменьшает содержание фазы Ni_2Al_3 за счет образования интерметал-

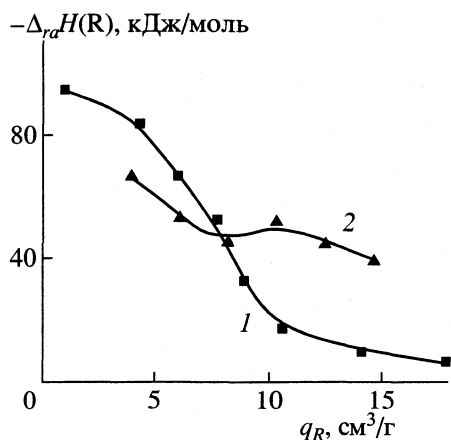


Рис. 2. Зависимости теплоты гидрирования малониовокислого натрия водородом, адсорбированном на поверхности катализаторов, от количества прореагировавшего реагента в 0.01 н. NaOH при 303 К: 1 – ПМ-катализатор [4], 2 – МХ-катализатор.

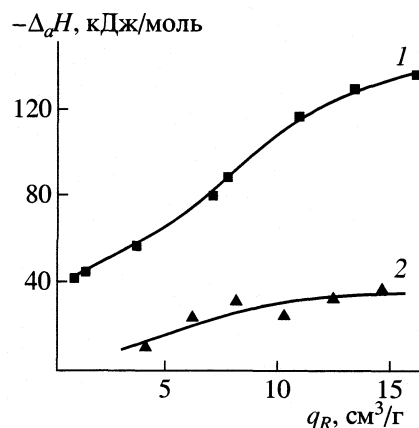


Рис. 3. Зависимости теплоты адсорбции водорода на поверхности катализаторов от количества прореагировавшего реагента в 0.01 н. NaOH при 303 К: 1, 2 – см. рис. 2.

Таблица 3. Физико-химические свойства трехкомпонентных сплавов, полученных МХ-методом, и катализаторов на их основе

№	Состав сплава, ат. %	Сплав			Катализатор				
		<i>a</i> , нм	<i>D</i> , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	<i>a</i> , нм	<i>D</i> , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	$r_{\text{ПНФН}} \times 10^4$, моль/(с г)	$r_{\text{МКН}} \times 10^4$, моль/(с г)
1	Ni _{31.5} Al _{67.5} Ti _{1.0}	0.2857	12.8	0.30				0.54	3.31
2	Ni _{31.5} Al _{66.5} Ti _{2.0}	0.2875	13.5	0.30				0.49	2.65
3	Ni _{32.4} Al _{62.7} Ti _{5.1}	0.2858	12.1	0.31				0.48	1.63
4	Ni _{29.9} Al _{65.1} Ti _{5.0}	0.2877	12.3	0.31	0.2870	8.5	0.32	0.25	0.70
5	Ni _{31.5} Al _{67.5} Mo _{1.0}	0.2866	14.9	0.28				0.43	2.13
6	Ni _{31.5} Al _{60.5} Mo _{8.0}	0.2866	12.2	0.32				0.42	2.35
7	Ni _{29.0} Al _{63.0} Mo _{8.0}	0.2885	12.4	0.32	0.2878	12.5	0.29	0.41	2.32
8	Ni _{31.5} Al _{66.5} Mn _{2.0}	0.2869	15.8	0.27				0.28	2.31
9	Ni _{31.5} Al _{62.5} Mn _{6.0}	0.2879	13.5	0.30				0.24	2.73
10	Ni _{29.6} Al _{64.4} Mn _{6.0}	0.2886	11.9	0.33	0.2867	10.1	0.33	0.25	2.75
11	Ni _{31.5} Al _{64.5} V _{4.0}	0.2884	13.4	0.31				0.46	3.07
12	Ni _{31.5} Al _{63.5} V _{5.0}	0.2868	12.9	0.30				0.59	2.93
13	Ni _{31.5} Al _{61.5} V _{7.0}	0.2866	12.6	0.30				0.59	3.66
14	Ni _{31.5} Al _{60.5} V _{8.0}	0.2856	12.9	0.31				0.55	3.60
15	Ni _{30.25} Al _{65.75} V _{4.0}	0.2869	13.5	0.30				0.62	3.82
16	Ni _{29.3} Al _{63.7} V _{7.0}	0.2868	13.1	0.30	0.2874	8.1	0.34	0.61	3.97
17	Ni _{29.0} Al _{63.0} V _{8.0}	0.2874	13.1	0.30				0.47	3.43
18	Ni _{31.5} Al _{60.5} W _{8.0}	0.2876	11.8	0.32				0.17	0.92
19	Ni _{29.0} Al _{63.0} W _{8.0}	0.2868	12.3	0.32	0.2871	14.1	0.30	0.35	2.27

лида MnAl₁₂ и химического соединения NiMnAl₄ [11], в то время как высокая концентрация марганца в МХ-сплаве приводит к появлению фазы α-Mn в дополнение к NiAl [13]. ПМ-сплав Ni–Al–Mo состоит из NiAl₃, Ni₂Al₃, NiMo₂Al₅ и Ni₄MoAl₁₄ [8]. При механическом сплавлении Ni, Al и Mo тройные интерметаллиды не образуются, молибден частично входит в решетку NiAl, образуя твердые растворы замещения, и частично остается в свободном виде. При выщелачивании МХ-сплавов Ni–Al–Mo формируется скелетный катализатор с

сохранением структуры NiAl и фазы свободного молибдена [14]. Введение вольфрама в ПМ-сплав вызывает образование NiAl₃, Ni₂Al₃, WAl₁₂, металлических W и Al, также возможно образование тройного соединения при 10% W, что уменьшает пористость катализаторов и сдвигает максимум распределения объема пор в сторону меньших радиусов [8, 15].

Анализ полученных нами рентгенограмм МХ-сплавов, промотированных титаном и ванадием, не подтвердил наличия фаз TiAl₃ и VAl₃. Выщелачивание трехкомпонентных систем, полученных МХ-методом, не изменяет структуру получаемых катализаторов, за исключением сплава, промотированного марганцем. В соответствующем катализаторе в дополнение к фазе В2 была обнаружена фаза шпинели марганца (Mn_xAl_yO_z), отсутствующая в сплаве.

В результате выщелачивания промотированных МХ-сплавов структурные свойства изменяются следующим образом (табл. 3): снижается *D* и увеличивается $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ катализаторов, промотированных Ti и V. Иное изменение наблюдается для катализаторов Ni_{29.0}Al_{63.0}Mo_{8.0} и Ni_{29.0}Al_{63.0}W_{8.0}: значения *D* соизмеримы и даже превышают размер блоков сплавов того же состава. Доля микро-

Таблица 4. Активность скелетных никелевых катализаторов из ПМ- и МХ-сплавов

Состав	Сплав	$r \times 10^4$	$r_1 \times 10^4$
Ni _{31.5} Al _{68.5}	ПМ	0.24	2.23
	МХ	0.27	2.73
Ni _{31.5} Al _{67.5} Ti _{1.0}	ПМ [9]	0.24	1.41
	МХ	0.54	3.31
Ni _{31.5} Al _{67.5} Mo _{1.0}	ПМ [13]	0.20	0.97
	МХ	0.43	2.13

Обозначения: *r* и *r*₁ – скорости гидрирования п-нитрофенолята натрия и малиновокислого натрия соответственно, моль/(с г).

деформаций уменьшается, что может быть связано с наличием в структуре катализатора фазы свободного металла – промотора. Из данных табл. 3 следует, что введение промотора в сплав, а именно процесс растворения металла в никеле в течение МХ-сплавания, приводит в основном к увеличению периода решетки. Различное изменение периода решетки катализаторов наблюдается при выщелачивании промотированных сплавов, что свидетельствует о влиянии природы промотора.

Наиболее эффективными в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия и I промоторами являются 1 ат. % Ti и 4–8 ат. % V (табл. 3). Была обнаружена следующая связь каталитических и структурных характеристик: сплавы, имеющие в своих группах промоторов максимальные значения размера блоков и низкие величины микродеформации, (№ 5, 8, 15) обеспечивают высокие скорости восстановления *n*-нитрофенолята натрия (NO₂-группы) на соответствующих катализаторах. Для сплавов № 6, 10, 16 характерны малые значения *D* и высокие величины $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, а катализаторы на основе этих сплавов проявляют высокую активность в реакции гидрирования двойной связи I. Для катализаторов, промотированных Ti и W, данная связь не была обнаружена.

Кинетические исследования показали (табл. 4), что МХ-метод получения сплавов-прекурсоров обеспечивает высокие скорости гидрирования как двойной связи, так и нитрогруппы. Активность МХ-катализаторов превышает активность ПМ-аналогов в 1.5–3.0 раза [10, 14]. Более подробно сравнительный анализ активностей ПМ- и МХ-катализаторов приведен в [10, 14].

Таким образом, метастабильность двух- и трехкомпонентных систем Ni–Al–Me, полученных механическим сплаванием, проявляется в структуре, адсорбционных и каталитических свойствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г., Попкин А.Р., Самарин О.И. Планетарная мельница: А.с. 978068 СССР МКИ В О2СС 17108 // Открытия, изобретения. 1982. № 43. С. 93.
2. Голубкова Г.В., Иванов Е.Ю., Григорьева Т.Ф. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 3. С. 60.
3. Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В. // Межвуз. сб. науч. тр. ИХТИ. Иваново, 1991. С. 79–81.
4. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
5. Улитин М.В., Гостикин В.П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 39. № 9. С. 2266.
6. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г. Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора: А.с. 1664398 СССР // Открытия, изобретения. 1991. № 27. С. 42.
7. Барбов А.В., Набилков В.Е., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 436.
8. Фасман А.Б. // Каталитическое гидрирование и окисление / Тр. Ин-та орган. катализа и электрохимии АН Каз. ССР. 1971. Т. 1. С. 24–37.
9. Ivanov E., Makhlof S.A., Sumiyama K. et al. // J. Alloys and Compounds. 1992. № 185. P. 25.
10. Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 1. С. 117.
11. Молюкова Н.И., Петров Б.Ф., Фасман А.Б. и др. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 6. С. 1411.
12. Петров Б.Ф., Черкашина Н.В., Фасман А.Б. и др. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 5. С. 1146.
13. Нищенкова Л.Г., Иванов Е.Ю., Голубкова Г.В. // Межвуз. сб. науч. тр. ИХТИ. Иваново, 1991. С. 76–79.
14. Golubkova G.V., Bazanova I.N., Gostikin V.P. et al. // React. kinet. catal. lett. 1999. V. 97. № 1. P. 169.
15. Фасман А.Б., Усенов Б.Ж. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1988. С. 38.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ NRTL ДЛЯ ОПИСАНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ОБЪЕМНЫХ
И АДсорБИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

© 2004 г. А. М. Толмачев, М. И. Годовикова

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

Поступила в редакцию 26.11.2003 г.

На основании анализа большого массива экспериментальных данных показана возможность использования уравнений, вытекающих из модели NRTL, для количественного описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов бинарных объемных растворов и растворов, адсорбированных в микропорах активных углей. Обсуждены изменения модели в случае адсорбированных растворов и физическая достоверность параметров уравнений.

В [1] было показано, что уравнения, вытекающие из модели NRTL (Non Random Two-Liquid) [2], количественно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов бинарных растворов (адсорбционные комплексы адсорбат–адсорбент и свободные адсорбционные центры), образующихся в порах активных углей и цеолитов при адсорбции индивидуальных паров. В данной работе анализируется возможность использования этих уравнений для сравнительного описания аналогичных зависимостей для компонентов бинарных объемных и соответствующих адсорбированных растворов. При этом последние в соответствии с [3] также рассматриваются как двухкомпонентные. Уравнения модели NRTL, применительно к описанию концентрационных зависимостей коэффициентов активности ($\gamma_i, \bar{\gamma}_i$) компонентов объемных (1) и адсорбированных (2) растворов от их мольного состава (x_i, \bar{x}_i) имеют вид:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right], \quad (1)$$

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_j^2 \left[\bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_j \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(\bar{x}_j + \bar{x}_i \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right]. \quad (2)$$

В соответствии с моделью “локального состава” [2], параметры

$$\tau_{ij} = (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj})/kT, \quad \tau_{ji} = (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii})/kT \quad (3)$$

определяют соотношения одинаковых и разных молекул в ближайшем окружении молекул объемного раствора, выбранных в качестве центральных. При этом энергии взаимодействия одинаковых молекул ($\varepsilon_{ii}, \varepsilon_{jj}$) находятся из теплот испарения чистых жидкостей, а для разных молекул рассчитываются по соотношению:

$$\varepsilon_{ij} = -(1-t)(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (4)$$

(все $\varepsilon < 0$).

В случае растворов, адсорбированных в микропорах, ближайшее окружение молекул, выбранных в качестве центральных, будет в значительной степени определяться различием в локальных энергиях взаимодействия молекул адсорбата с адсорбционными центрами адсорбента ($\bar{\varepsilon}_{0i}^*, \bar{\varepsilon}_{0j}^*$) и соответственно

$$\bar{\tau}_{ij} = (\bar{\varepsilon}_{ij} - \bar{\varepsilon}_{jj} + \bar{\varepsilon}_{01}^* - \bar{\varepsilon}_{02}^*)/kT, \quad (5)$$

$$\bar{\tau}_{ji} = (\bar{\varepsilon}_{ij} - \bar{\varepsilon}_{ii} + \bar{\varepsilon}_{02}^* - \bar{\varepsilon}_{01}^*)/kT.$$

При этом значения локальных энергий взаимодействия молекул с адсорбентом могут, вообще говоря, зависеть от локальной неоднородности поверхности пор даже в случае активных углей, поверхность пор которых “в среднем” часто приближенно рассматривается как однородная, и вследствие этого абсолютные значения разно-

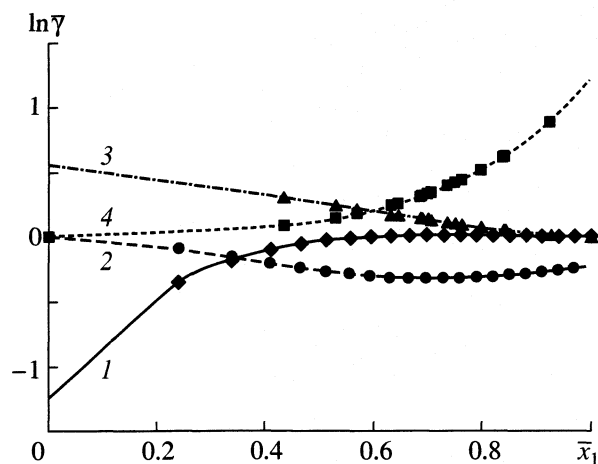


Рис. 1. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора уравнением (2). Системы $C_6H_5CH_3$ (1) – $n-C_6H_{14}$ (2) – АУ(R23) при 273 К [10] и C_2H_5OH (3) – $цикло-C_6H_{11}CH_3$ (4) – WS при 298 К [8].

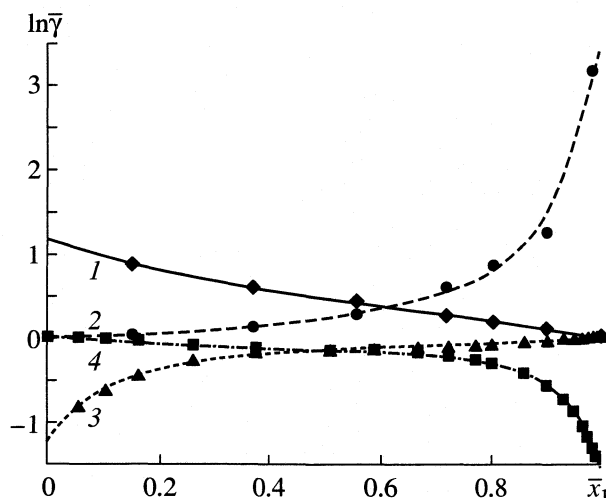


Рис. 2. Описание экспериментальной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора уравнением (2). Системы $n-C_{14}H_{30}$ (1) – $n-C_6H_{14}$ (2) – ТА95 при 293 К [9] и CCl_4 (3) – $изо-C_8H_{18}$ (4) – АУ при 303 К [11].

стей локальных энергий в (5) могут различаться. Значения соответствующих энергий межмолекулярного взаимодействия в объемных и адсорбированных растворах (ϵ , $\bar{\epsilon}$) также могут различаться вследствие различий во взаимной ориентации молекул [4].

Параметры α , $\bar{\alpha}$, по мнению авторов [2], связаны с координационными числами в модели “локальных составов”, однако, с нашей точки зрения, их следует рассматривать как подгоночные, учитывающие также и энтропийные вклады в значения коэффициентов активности, поскольку в модели не рассматриваются различия в размерах молекул компонентов растворов.

Для анализа возможности использования уравнений (1) и (2) для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности объемных и адсорбированных растворов соответствующие “экспериментальные” зависимости находились следующим образом. Для объемных растворов они рассчитывались по экспериментальным данным для равновесий жидкость–пар или теплот смешения, а при отсутствии данных – по модели Unifak [5]; в случае адсорбированных растворов экспериментальные изотермы избыточной адсорбции компонентов растворов пересчитывались в изотермы полного содержания по уравнениям [6], а затем по уравнениям стехиометрической теории адсорбции [3, 7] находились зависимости коэф-

фициентов активности от мольных долей компонентов в адсорбированных растворах.

Параметры уравнений (1) и (2) находились на основе минимизации отклонений “экспериментальных” и рассчитываемых значений γ_i , $\bar{\gamma}_i$. При этом для всех исследованных 29 объемных и адсорбированных растворов, характеризующихся значительными различиями в размерах молекул и в энергиях межмолекулярных взаимодействий (ϵ_{ii} , ϵ_{jj} , $\bar{\epsilon}_{ii}$, $\bar{\epsilon}_{jj}$, $\bar{\epsilon}_{0i}^*$, $\bar{\epsilon}_{0j}^*$), максимальные относительные отклонения рассчитанных и “экспериментальных” значений коэффициентов активности в интервале составов x_1 , \bar{x}_1 растворов (0.1–0.9) не превышали 3–5% (т.е. возможных экспериментальных ошибок). Некоторые типичные примеры приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1 и 2 (несколько большие ошибки при малых значениях $\ln \gamma$, $\ln \bar{\gamma}$ связаны с использованием при минимизации функционала в виде суммы квадратов отклонений, не чувствительного к малым абсолютным значениям отклонений экспериментальных и рассчитываемых величин). Аналогичные результаты получены для всех исследованных систем. Таким образом, можно утверждать, что в рамках модели NRTL достигается количественное описание концентрационных зависимостей коэффициентов активности как для объемных, так и для адсорбированных растворов.

Сложнее обстоит дело с анализом физической достоверности параметров уравнений и, прежде всего, τ_{ij} , τ_{ji} , $\bar{\tau}_{ij}$, $\bar{\tau}_{ji}$, приведенных в табл. 3 и 4. Хотя модель NRTL основана на исходных эмпирических

Таблица 1. Относительные ошибки (Δ_i , %) описания уравнениями (1) и (2) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемного и адсорбированного на активном угле WS растворов C_2H_5OH -*изо*- C_8H_{18} при 298K

x_1	$\ln \gamma_1$	Δ_1 , %	$\ln \gamma_2$	Δ_2 , %	\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	Δ_1 , %	$\ln \bar{\gamma}_2$	Δ_2 , %
объемный раствор					адсорбированный раствор [8]				
0	–	–	0	0	0	0.547	0.02	0	0
0.06	2.445	0.91	0.034	19.74	0.60	0.231	–0.13	0.190	0.69
0.12	1.835	–2.39	0.101	17.51	0.71	0.154	–0.02	0.340	0.15
0.17	1.521	–1.63	0.152	4.68	0.72	0.147	0.00	0.358	0.12
0.27	1.091	0.97	0.272	–3.89	0.77	0.116	0.07	0.451	–0.02
0.38	0.796	1.94	0.414	–3.03	0.79	0.100	0.07	0.508	–0.03
0.54	0.463	1.27	0.696	0.15	0.85	0.061	0.11	0.684	–0.07
0.72	0.206	–0.73	1.142	1.75	0.86	0.055	0.06	0.720	–0.02
0.85	0.088	14.71	1.608	–0.68	0.89	0.038	0.26	0.837	–0.14
0.96	–	–	2.280	–1.01	0.92	0.023	0.24	0.977	–0.14
0.98	–	–	2.452	0.89	0.92	0.021	0.45	1.006	–0.09
1.0	0	0	–	–	0.95	0.008	0.34	1.189	–0.13
					1	0	0	1.549	–0.10

Таблица 2. Относительные ошибки (Δ_i) описания уравнением (2) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных на активных углях TA95 и ROTH

<i>n</i> - C_8H_{18} - <i>n</i> - C_6H_{14} -TA95, 293K [9]					$C_4H_9CH(C_2H_5)_2CH_2OH$ -цикло- C_6H_{12} -ROTH, 298K [8]				
\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	Δ_1 , %	$\ln \bar{\gamma}_2$	Δ_2 , %	\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	Δ_1 , %	$\ln \bar{\gamma}_2$	Δ_2 , %
0	–0.503	–5.82	0	0	0	0.239	–0.06	0	0
0.09	–0.248	–1.08	–0.012	–8.88	0.20	0.173	–0.01	0.008	–0.12
0.26	–0.023	7.49	–0.055	–2.39	0.27	0.152	0.00	0.014	–0.09
0.31	0.011	–3.40	–0.068	–1.01	0.28	0.147	0.00	0.016	–0.08
0.37	0.031	2.66	–0.079	0.06	0.36	0.123	0.01	0.027	–0.05
0.45	0.044	4.05	–0.087	1.05	0.41	0.110	0.01	0.036	–0.03
0.57	0.039	3.78	–0.082	1.12	0.42	0.105	0.01	0.039	–0.03
0.61	0.034	3.29	–0.075	0.73	0.53	0.076	0.00	0.065	0.00
0.67	0.026	2.26	–0.060	–0.34	0.67	0.040	–0.03	0.120	0.01
0.72	0.020	1.19	–0.046	–1.88	0.72	0.031	–0.04	0.142	0.01
0.76	0.015	0.11	–0.032	–4.29	0.80	0.017	–0.07	0.184	0.00
0.91	0.0023	–5.52	0.034	3.50	0.85	0.010	–0.10	0.219	–0.01
1	0	0	0.082	–2.86	1	0	0	0.345	–0.06

Таблица 3. Параметры уравнений (1) и (2) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов неполярных веществ

№	Система	T, К	τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$	Ссылка
1	CCl ₄ - <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -АУ	303	0.00	0.00	0.00	-1.967	1.100	-1.372	[11]
2	C ₆ H ₅ CH ₃ -CCl ₄ -БАУ	293	0.310	-0.355	-0.373	1.276	-3.616	0.274	[12]
3	C ₆ H ₅ CH ₃ - <i>н</i> -C ₆ H ₁₄ -R23	273	-0.046	0.571	0.129	8.729	-12.063	-0.025	[10]
4	<i>н</i> -C ₈ H ₁₈ - <i>н</i> -C ₆ H ₁₄ -ТА95	298	-0.175	0.174	1.018	1.608	-2.812	-0.218	[9]
5	C ₆ H ₅ CH ₃ - <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -БАУ	293	0.851	-0.310	0.164	1.499	-1.285	0.917	[12]
6	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ - <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -ROTH	298	0.196	-0.198	0.841	-1.421	0.470	0.658	[8]
7	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ - <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -WS	298	0.196	-0.198	0.841	-2.551	0.609	0.616	[8]
8	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ - <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ CH ₃ -ROTH	298	0.896	-0.867	0.026	-0.711	0.253	1.349	[8]
9	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ - <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ CH ₃ -WS	298	0.896	-0.868	0.025	-1.158	1.158	1.549	[8]
10	<i>н</i> -C ₁₄ H ₃₀ - <i>н</i> -C ₆ H ₁₄ -ТА95	298	-0.565	0.546	0.878	2.964	0.711	0.616	[9]
11	<i>н</i> -C ₁₄ H ₃₀ - <i>н</i> -C ₈ H ₁₈ -ТА95	298	-0.369	0.337	0.785	1.728	0.407	1.265	[9]

Таблица 4. Параметры уравнений (1) и (2) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов

№	Система	T, К	τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$	Ссылка
12	<i>н</i> -C ₆ H ₁₃ OH- <i>н</i> -C ₆ H ₁₄ -R23	273	0.439	2.438	0.574	-3.154	1.322	-0.418	[10]
13	C ₆ H ₅ CH ₃ - <i>н</i> -C ₆ H ₁₃ OH-R23	273	1.526	0.307	0.594	5.341	-3.021	0.121	[10]
14	C ₂ H ₅ OH- <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -АУ	303	1.858	2.368	0.474	1.926	-11.336	-0.160	[11]
15	C ₆ H ₆ -C ₂ H ₅ OH-АУ	303	2.559	0.950	0.533	18.011	-23.808	-0.014	[11]
16	C ₆ H ₆ -CCl ₄ -АУ	303	0.201	-0.011	0.365	-1.508	3.645	1.292	[11]
17	C ₆ H ₆ - <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -АУ	303	0.862	0.012	0.797	-2.279	4.296	0.592	[13]
18	C ₆ H ₆ -CH ₃ COOC ₂ H ₅ -BPL	303	0.201	-0.054	0.640	-0.510	0.509	1.775	[14]
19	CH ₃ COOC ₂ H ₅ -C ₆ H ₆ -СКТ2Б	293	-0.040	0.185	0.734	6.456	-8.365	-0.034	[13]
20	CH ₃ COOC ₂ H ₅ - <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂ -BPL	333	0.466	0.707	0.316	1.550	-3.499	-0.281	[8]
21	C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂ -ROTH	298	0.147	2.074	0.723	0.528	-0.171	0.492	[8]
22	C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂ -WS	298	0.147	2.074	0.723	0.329	0.000	2.408	[8]
23	<i>н</i> -C ₃ H ₇ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂ -ROTH	298	0.894	2.602	0.465	-1.140	3.148	0.060	[8]
24	<i>н</i> -C ₃ H ₇ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂ -WS	298	0.904	2.583	0.470	-4.473	6.567	0.016	[8]
25	C ₂ H ₅ OH- <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -WS	298	1.858	2.368	0.474	1.549	0.000	0.672	[8]
26	C ₂ H ₅ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ CH ₃ -ROTH	298	1.929	2.329	0.505	2.075	-0.924	0.036	[8]
27	C ₂ H ₅ OH- <i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ CH ₃ -WS	298	1.929	2.329	0.505	1.211	0.000	0.654	[8]
28	C ₂ H ₅ OH-CH ₃ COOC ₂ H ₅ -АУ	298	0.739	0.577	0.395	1.080	0.469	2.436	[14]
29	C ₂ H ₅ OH- <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ -ROTH	298	1.858	2.368	0.474	1.583	1.209	0.445	[8]

допущениях, оценка допустимых интервалов значений параметров может быть проведена с использованием соотношений (3)–(5). Так, из данных по теплотам испарения и соотношений (3) и (4) следует, что при $t \approx 0$ величины τ_{ij} и τ_{ji} должны иметь разные знаки и изменяться в пределах $|0 \leq \tau \leq 1|$, что и имеет место для большой группы систем (см. табл. 3). Однако, если $1 > t > 0.1$, что имеет место в растворах с сильными межмолекулярными взаимодействиями [15] (см. табл. 4), то и τ_{ij} и τ_{ji} будут положительны и могут изменяться в интервале $0.1 \leq \tau \leq 1-2$. В принципе возможны случаи с отрицательными значениями t и соответственно τ_{ij} и τ_{ji} [15], однако, таких систем в нашем исследовании обнаружено не было.

Таким образом, уравнения модели NRTL со значениями параметров, находящимися в физически допустимых интервалах, количественно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов объемных растворов.

При переходе к адсорбированным растворам численные значения и знаки $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ будут в основном определяться различием в энергиях взаимодействия компонентов с адсорбентом и поэтому они должны, как правило, иметь разные знаки и могут изменяться (с учетом данных по теплотам адсорбции) в интервале $|0 \leq \tau \leq 10|$.

Как видно из данных табл. 1–4 и рис. 1, 2, количественное описание экспериментальных зависимостей для коэффициентов активности возможно и в случае адсорбированных растворов, причем для большинства систем величины $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ имеют разные знаки и их значения находятся в физически допустимых пределах. Однако согласованность абсолютных значений этих параметров даже с учетом возможных изменений локальных энергий взаимодействия молекул компонентов с адсорбентом следует признать лишь качественной. Дополнительное подтверждение физической достоверности параметров $\bar{\tau}_{ij}$, $\bar{\tau}_{ji}$ можно получить, сравнивая их значения с рассчитанными по соотношениям (5) из данных ($\bar{\epsilon}_{ii}$, $\bar{\epsilon}_{jj}$, $\bar{\epsilon}_{0i}$, $\bar{\epsilon}_{0j}$), полученных независимо при обработке индивидуальных изотерм адсорбции соответствующих паров на том же адсорбенте в рамках решеточной модели Оно–Кондо [4]. Такие данные для адсорбции паров и соответствующих растворов были получены в работе [11]. Оказалось, например, что для систем 1 (табл. 3), 14, 16, 17 (табл. 4) значения $\bar{\tau}_{12} = -1.3, 3.4, -1.2, -1.3$, а $\bar{\tau}_{21} = 1.3, -9.7, 1.3, 2.5$ соответственно и удовлетворительно согласуются с полученными в наших расчетах.

Для четырех систем (10, 11, 28, 29, см. табл. 3, 4) оба значения $\bar{\tau}_{ij}$, $\bar{\tau}_{ji}$ положительны, что может быть связано как с неточностью исходных экспериментальных данных, так и с определяющим вкладом в их значения энергий взаимодействия адсорбат–адсорбат (см. (5)). С другой стороны, эти примеры показывают, что уравнения (1) и особенно (2) количественно описывают соответствующие экспериментальные зависимости и в тех случаях, когда значения параметров заведомо не соответствуют физически допустимым, т.е. могут рассматриваться как хорошие эмпирические аппроксимационные уравнения.

Интересно сравнить свойства объемных и соответствующих адсорбированных растворов. Если первые характеризуются, как правило, монотонными (положительными или отрицательными) изменениями коэффициентов активности с изменением состава раствора и положительными (и изменяющимися от нуля до единицы) значениями α , то в адсорбированных растворах наблюдаются заметный сдвиг в сторону более отрицательных отклонений (часто со сменой знака отклонений) от идеальности и переход от монотонных концентрационных зависимостей коэффициентов активности к зависимостям с экстремумами (системы 1, 3, 4, 12, 14, 15, 19, 20) (иногда с переходом от отрицательных отклонений к положительным в экстремумах, см. рис. 1). При этом значения $\bar{\alpha}$ становятся отрицательными.

Такое изменение в концентрационных зависимостях коэффициентов активности и значениях $\bar{\alpha}$ связано, по-видимому, с заметным вкладом энтропийной составляющей в коэффициенты активности. Поскольку энтальпийные и энтропийные составляющие с изменением состава растворов изменяются, как правило, в противоположных направлениях, на концентрационных зависимостях коэффициентов активности могут появляться экстремумы, что и наблюдается для многих систем, указанных выше. Интересно отметить, что именно для таких систем значения $\bar{\alpha}$ становятся отрицательными. Это, с нашей точки зрения, подтверждает сделанное выше предположение о том, что указанный параметр как бы “исправляет” модель, построенную без учета различий в размерах молекул компонентов растворов.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1721.
2. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1968. V. 14. P. 135.

3. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1504.
4. Толмачев А.М., Трубников О.И. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1278.
5. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. V. 21. P. 1086.
6. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 190.
7. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
8. Seippel J., Ulbig P., Schulz S. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 780.
9. Kalies G., Brauer P., Messow U. // J. Coll. and Interface Sci. 1999. V. 214. P. 344.
10. Messow U., Herden H., Brauer P. et al. // Chem. Techn. 1990. V. 42. H. 6. S. 255.
11. Ларионов О.Г. // Дис... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
12. Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Бородулина М.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
13. Minka C., Myers A. L. // AIChE J. 1973. V. 19. P. 453.
14. Арзамасцева А. А. // Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГТУ, 2000.
15. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 276.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ
СВОЙСТВ ВИННОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. Т. Е. Зеленина*, О. Ю. Зеленин**

*Государственное учреждение здравоохранения “Центр контроля качества
и сертификации лекарственных средств” в Ивановской области;**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования “Ивановская государственная архитектурно-строительная академия”

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2003 г.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов винной кислоты с растворами хлоридов магния и кальция при нескольких значениях температуры (288.15, 298.15 и 308.15 К) и ионной силы (0.1, 0.2 и 0.3). Тепловые эффекты реакций образования комплексов винной кислоты с ионами магния и кальция рассчитаны с использованием программ “RRSU” и “HEAT”. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и температуры на тепловые эффекты комплексообразования винной кислоты. Отмечено, что образование комплексов магния является эндотермичным, а комплексов кальция – экзотермичным процессом. Экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром рассчитаны тепловые эффекты координационных равновесий в растворе винной кислоты, изменения энтропии и теплоемкости, а также стандартные энтальпии образования комплексов магния и кальция с винной кислотой в водном растворе при 298.15 К.

Обзор результатов изучения констант устойчивости комплексов винной кислоты (H_2Tar) с ионами кальция и магния приведен в работе [1]. В [1] методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости тартратных комплексов магния и кальция при нескольких значениях ионной силы (на фоне хлорида тетраэтиламмония). Результаты определения $lg\beta$ для комплексов различного состава приведены в табл. 1. В литературе отсутствуют данные о термодинамических характеристиках реакций образования тартратных комплексов магния и кальция, за исключением констант устойчивости. Это выявляет необходимость экспериментального определения теплот образования тартратных комплексов с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} при нескольких температурах и значениях ионной силы.

Цель настоящей работы – калориметрическое определение энтальпий образования комплексов винной кислоты с ионами магния и кальция в водном растворе при 288.15, 298.15 и 308.15 К и нескольких значениях ионной силы (0.1, 0.2 и 0.3) на фоне хлорида тетраэтиламмония; расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых процессов, а также расчет стандартных энтальпий образования комплексов оксикислоты в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали винную кислоту марки “ч.д.а.” с содержанием основного вещества 99.58%, которую применяли без дополнительной очистки. Ионную силу создавали хлоридом тетраэтиламмония марки “ч.”. Бескарбонатный раствор гидроксида тетраэтиламмония готовили из реактива марки “х.ч.”, концентрацию которого устанавливали ацидиметрическим методом. Растворы хлоридов кальция и магния готовили из перекристаллизованных препаратов марки “х.ч.”, концентрацию ионов в растворе определяли комплексонометрически. Раствор хлороводородной кислоты с точно известной концентрацией приготавливали из реактива марки “х.ч.” по методике [2].

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости ($lg\beta \pm 0.03$) тартратов кальция и магния при 298.15 К на фоне хлорида тетраэтиламмония [1]

Про- цесс	$I = 0.0^*$	$I = 0.1$	$I = 0.3$	$I = 0.0^*$	$I = 0.1$	$I = 0.3$
	M = Ca			M = Mg		
(3)	2.89	2.00	1.70	2.45	1.56	1.23
(4)	1.68	1.20	1.06	1.47	1.02	0.85

* ± 0.04 .

Для проведения калориметрических измерений использовали ампульный калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [3]. Датчиком температуры служил термистор КМТ-14. Температуру изотермической оболочки поддерживали с точностью ± 0.02 К. Рабочий объем калориметрической ячейки составлял 40.02 мл. Согласование теплот растворения кристаллического хлорида калия в воде с наиболее надежными литературными данными свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметрической установки. Измерения проводили при значениях ионной силы 0.1, 0.2 и 0.3 (на фоне хлорида тетраэтиламмония) и температурах 288.15; 298.15 и 308.15 К. Расчет равновесного состава растворов до и после проведения калориметрического опыта проводили по универсальной программе “RRSU” [4]. Погрешность рассчитывали как доверительный интервал от среднеарифметической величины при 3–4 независимых измерениях.

Определение теплот взаимодействия ионов магния и кальция с винной кислотой проводили в интервале рН от 6.9 до 5.8 для тартратных комплексов магния и от 6.5 до 5.5 для тартратных комплексов кальция при соотношении $c_M^0:c_{Tar}^0 = 1:6$. Были измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора соли металла ($c_{MCl_2}^0 = 0.1136$ и 0.09996 моль/кг раствора для $M = Mg$ и Ca соответственно) с $0.01M$ раствором винной кислоты. Калориметрической жидкостью служил раствор винной кислоты, второй компонент реакции помещали в ампулу. Также были измерены тепловые эффекты разведения растворов хлорида магния и хлорида кальция в водном растворе фонового электролита. Значения $\Delta_{mix}H$ и $\Delta_{dil}H$ приведены в табл. 2 и 3.

При определении тепловых эффектов образования протонированных комплексов магния и кальция с винной кислотой использовали следующую методику. В калориметрический стаканчик помещали 40.02 мл $0.01M$ раствора тартратного кальциевого или магниевого комплекса состава 1:1 с начальным значением рН, равным 4.5, в ампулу – точную навеску хлороводородной кислоты ($c_{HCl}^0 = 0.5105$ моль/кг раствора). После разрушения ампулы значение рН раствора изменялось от 4.5 до 3.5 в случае $MgHTar^+$ и до 3.8 в случае $CaHTar^+$. Также измеряли тепловые эффекты разведения раствора хлороводородной кислоты в растворе фонового электролита. Значения $\Delta_{mix}H^I$ и $\Delta_{dil}H^I$ также приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) образования тартратных комплексов магния на фоне хлорида тетраэтиламмония

I	Взаимодействие с раствором $MgCl_2$ (рН _{исх} 6.9, рН _{кон} 5.8)		Взаимодействие с раствором HCl (рН _{исх} 4.5, рН _{кон} 3.5)	
	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta_{mix}H^I$	$-\Delta_{dil}H^I$
288.15 К				
0.1	15.96 ± 0.33	-0.49 ± 0.25	4.68 ± 0.41	0.99 ± 0.12
0.2	15.84 ± 0.29	-0.27 ± 0.22	5.24 ± 0.29	0.81 ± 0.15
0.3	15.79 ± 0.30	-0.15 ± 0.18	5.82 ± 0.32	0.53 ± 0.11
298.15 К				
0.1	17.03 ± 0.32	0.85 ± 0.31	7.58 ± 0.33	0.85 ± 0.14
0.2	16.94 ± 0.33	1.07 ± 0.28	8.14 ± 0.34	0.68 ± 0.18
0.3	16.91 ± 0.34	1.19 ± 0.24	8.65 ± 0.33	0.47 ± 0.12
308.15 К				
0.1	18.03 ± 0.27	2.19 ± 0.19	10.29 ± 0.31	0.66 ± 0.13
0.2	17.89 ± 0.34	2.42 ± 0.21	10.73 ± 0.27	0.56 ± 0.14
0.3	17.79 ± 0.37	1.50 ± 0.28	11.23 ± 0.33	0.38 ± 0.16

Таблица 3. Тепловые эффекты (кДж/моль) образования тартратных комплексов кальция на фоне хлорида тетраэтиламмония

I	Взаимодействие с раствором $CaCl_2$ (рН _{исх} 6.5, рН _{кон} 5.5)		Взаимодействие с раствором HCl (рН _{исх} 4.5, рН _{кон} 3.8)	
	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta_{mix}H^I$	$-\Delta_{dil}H^I$
288.15 К				
0.1	24.69 ± 0.44	15.51 ± 0.21	26.76 ± 0.30	0.99 ± 0.17
0.2	24.28 ± 0.31	15.38 ± 0.25	27.39 ± 0.32	0.81 ± 0.15
0.3	23.87 ± 0.31	15.29 ± 0.16	28.19 ± 0.30	0.53 ± 0.12
298.15 К				
0.1	16.99 ± 0.24	10.43 ± 0.15	22.57 ± 0.32	0.85 ± 0.09
0.2	16.56 ± 0.28	10.36 ± 0.28	23.28 ± 0.31	0.68 ± 0.14
0.3	16.07 ± 0.34	10.25 ± 0.30	24.04 ± 0.29	0.47 ± 0.12
308.15 К				
0.1	9.21 ± 0.30	5.42 ± 0.19	18.70 ± 0.29	0.66 ± 0.14
0.2	8.67 ± 0.31	5.30 ± 0.18	19.38 ± 0.32	0.56 ± 0.18
0.3	8.36 ± 0.31	5.22 ± 0.26	20.30 ± 0.29	0.38 ± 0.11

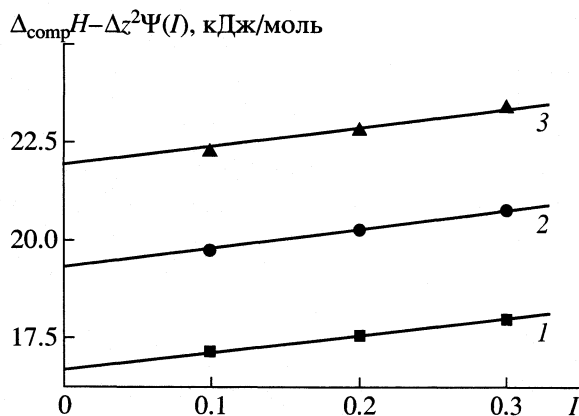
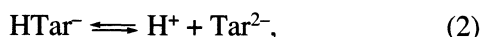


Рис. 1. Пример экстраполяции тепловых эффектов реакций образования комплексов MgTar при 288.15 (1), 298.15 (2) и 308.15 К (3) от ионной силы раствора (I).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе калориметрического опыта в стаканчике, содержащем винную кислоту, ион магния или кальция и заданной концентрации поддерживающего электролита (хлорида тетраэтиламмония) протекают следующие реакции ($M = Ca, Mg$):



Константы ионизации винной кислоты ($pK_1^0 = 3.03 \pm 0.04$ и $pK_2^0 = 4.43 \pm 0.04$) взяты из работы [5]. Значения констант гидролиза ионов кальция и магния при нулевой ионной силе приведены в [6]. Значение K_w принимали равным 1×10^{-14} . Все константы пересчитывали на фиксированные значения ионной силы по уравнению Девис [7].

Тепловые эффекты образования комплексов состава MTar рассчитывали по соотношению:

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \{ \Delta[MTar] \Delta_{comp}H(MTar) + \Delta[HTar^-] \Delta_{dis}H(HTar^-) \} / c_M^0, \quad (7)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия (кДж/моль) раствора хлорида магния (кальция) с раствором винной кислоты, $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект (кДж/моль) разведения навески раствора соли металла в растворе фонового электролита; $\Delta_{dis}H(HTar^-)$ – тепловой эффект (кДж/моль) диссоциации частицы $HTar^-$ в условиях калориметрического опыта [8]; $\Delta[MTar]$ и $\Delta[HTar^-]$ – изменения равновесных концентраций частиц MTar и

$HTar^-$ в ходе калориметрического опыта; c_M^0 – общая концентрация иона металла, введенного в ампулу, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости (после разрушения ампулы концентрация металла в объеме калориметрической жидкости была равной 1.667×10^{-3} моль/л). Согласно расчетам, полнота протонирования частицы Tar^{2-} составляет величину не более 2%, полнота реакции образования комплексов – 97–99%. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Энтальпии реакций образования протонированных комплексов винной кислоты с магнием и кальцием рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}H^I - \Delta_{dil}H^I = \{ \Delta[MHTar^+] \Delta_{comp}H(MHTar^+) + \\ + \Delta[HTar^-] \Delta_{dis}H(HTar^-) + \\ + \Delta[H_2Tar] (\Delta_{dis}H(HTar^-) + \Delta_{dis}H(H_2Tar)) \} / c_{HCl}^0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta_{mix}H^I$ – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора хлороводородной кислоты с раствором винной кислоты в присутствии ионов кальция (магния); $\Delta_{dil}H^I$ – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора хлороводородной кислоты в растворе фонового электролита; $\Delta[MHTar^+]$, $\Delta[HTar^-]$, $\Delta[H_2Tar]$ – изменение равновесных концентраций частиц $MHTar^+$, $HTar^-$, H_2Tar в ходе калориметрического опыта; $\Delta_{dis}H(H_2Tar)$ – тепловой эффект (кДж/моль) диссоциации частицы H_2Tar в условиях калориметрического опыта [8]; c_{HCl}^0 – общая концентрация хлороводородной кислоты, помещенной в ампулу, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Тепловые эффекты образования комплексов оксикислоты с ионами магния и кальция в стандартном растворе находили экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [9]:

$$\Delta_{comp}H_i - \Delta_z^2\Psi(I) = \Delta_{comp}H_i^0 + bI, \quad (9)$$

где $\Delta_{comp}H_i$ и $\Delta_{comp}H_i^0$ – величины тепловых эффектов при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора; Δ_z^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, рассчитанная теоретически; b – эмпирический коэффициент. На рис. 1 в качестве примера приведена графическая экстраполяция тепловых эффектов образования комплексов MgTar к нулевой ионной силе раствора.

Стандартные тепловые эффекты образования тартратных комплексов с ионами магния и кальция приведены в табл. 4. Тепловые эффекты процессов комплексообразования винной кислоты с

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакций образования комплексов винной кислоты с катионами магния и кальция в водном растворе

T, K	I	lgβ	$-\Delta_{\text{comp}}G$	$\Delta_{\text{comp}}H$	$\Delta_{\text{comp}}S$	$\Delta_{\text{comp}}C_p \pm 30$
			кДж/моль		Дж/(моль К)	
$\text{Mg}^{2+} + \text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{MgTar}$						
288.15	0	2.33 ± 0.06	13.29 ± 0.33	16.65 ± 0.60	103.9 ± 2.4	
	0.1	1.35 ± 0.06	7.71 ± 0.33	15.78 ± 0.41	81.5 ± 1.8	
	0.2	1.07 ± 0.06	6.11 ± 0.33	15.90 ± 0.36	76.4 ± 1.7	
	0.3	0.89 ± 0.06	5.07 ± 0.33	16.00 ± 0.35	73.1 ± 1.7	
298.15	0	2.45 ± 0.04	13.98 ± 0.22	19.32 ± 0.68	111.7 ± 2.4	266
	0.1	1.56 ± 0.03	8.90 ± 0.17	18.10 ± 0.45	90.6 ± 1.6	230
	0.2	1.35 ± 0.03	7.70 ± 0.17	18.21 ± 0.43	86.9 ± 1.6	229
	0.3	1.23 ± 0.03	7.02 ± 0.17	18.31 ± 0.42	85.0 ± 1.6	231
308.15	0	2.56 ± 0.06	14.61 ± 0.33	21.98 ± 0.54	118.7 ± 2.1	
	0.1	1.58 ± 0.06	9.03 ± 0.33	20.38 ± 0.33	95.5 ± 1.5	
	0.2	1.30 ± 0.06	7.43 ± 0.33	20.49 ± 0.39	90.6 ± 1.7	
	0.3	1.11 ± 0.06	6.38 ± 0.33	20.62 ± 0.46	87.7 ± 1.8	
$\text{Mg}^{2+} + \text{HTar}^- \rightleftharpoons \text{MgHTar}^+$						
288.15	0	1.38 ± 0.08	7.87 ± 0.44	10.85 ± 0.62	65.0 ± 2.6	
	0.1	0.89 ± 0.08	5.08 ± 0.44	10.79 ± 0.43	55.1 ± 2.1	
	0.2	0.75 ± 0.08	4.28 ± 0.44	11.20 ± 0.33	53.8 ± 1.9	
	0.3	0.66 ± 0.08	3.76 ± 0.44	11.64 ± 0.34	53.5 ± 1.9	
298.15	0	1.47 ± 0.04	8.39 ± 0.22	14.05 ± 0.55	77.9 ± 2.0	324
	0.1	1.02 ± 0.03	5.82 ± 0.17	13.84 ± 0.36	68.3 ± 1.3	307
	0.2	0.94 ± 0.03	5.36 ± 0.17	14.32 ± 0.38	68.3 ± 1.4	310
	0.3	0.85 ± 0.03	4.85 ± 0.17	15.71 ± 0.35	67.9 ± 1.3	309
308.15	0	1.55 ± 0.08	8.84 ± 0.44	17.32 ± 0.53	90.8 ± 2.2	
	0.1	1.06 ± 0.08	6.05 ± 0.44	16.93 ± 0.34	79.8 ± 1.8	
	0.2	0.92 ± 0.08	5.25 ± 0.44	17.39 ± 0.30	78.6 ± 1.7	
	0.3	0.82 ± 0.08	4.73 ± 0.44	17.82 ± 0.37	78.3 ± 1.9	
$\text{Ca}^{2+} + \text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{CaTar}$						
288.15	0	2.93 ± 0.04	16.72 ± 0.22	-8.29 ± 0.69	28.3 ± 2.5	
	0.1	1.95 ± 0.04	11.14 ± 0.22	-9.44 ± 0.33	5.7 ± 1.4	
	0.2	1.67 ± 0.04	9.54 ± 0.22	-9.05 ± 0.40	1.6 ± 1.6	
	0.3	1.49 ± 0.04	8.50 ± 0.22	-8.70 ± 0.35	-0.7 ± 1.4	
298.15	0	2.89 ± 0.04	16.49 ± 0.22	-5.81 ± 0.48	37.0 ± 1.8	260
	0.1	2.00 ± 0.03	11.41 ± 0.17	-6.58 ± 0.28	16.8 ± 1.1	289
	0.2	1.83 ± 0.03	10.44 ± 0.17	-6.19 ± 0.39	14.8 ± 1.4	285
	0.3	1.70 ± 0.03	9.70 ± 0.17	-5.89 ± 0.45	13.2 ± 1.6	283
308.15	0	2.86 ± 0.04	16.32 ± 0.22	-3.09 ± 0.56	45.9 ± 2.0	
	0.1	1.88 ± 0.04	10.74 ± 0.22	-3.73 ± 0.36	24.3 ± 1.4	
	0.2	1.60 ± 0.04	9.14 ± 0.22	-3.35 ± 0.36	20.1 ± 1.4	
	0.3	1.42 ± 0.04	8.10 ± 0.22	-3.04 ± 0.40	17.6 ± 1.5	
$\text{Ca}^{2+} + \text{HTar}^- \rightleftharpoons \text{CaHTar}^+$						
288.15	0	1.78 ± 0.06	10.16 ± 0.33	-19.48 ± 0.50	-32.4 ± 2.1	
	0.1	1.25 ± 0.06	7.13 ± 0.33	-19.00 ± 0.33	-41.2 ± 1.6	
	0.2	1.10 ± 0.06	6.33 ± 0.33	-19.35 ± 0.37	-45.2 ± 1.7	
	0.3	1.02 ± 0.06	5.81 ± 0.33	-19.74 ± 0.32	-48.4 ± 1.6	
298.15	0	1.68 ± 0.04	9.59 ± 0.22	-16.13 ± 0.49	-22.7 ± 1.8	278
	0.1	1.20 ± 0.03	6.85 ± 0.17	-15.85 ± 0.33	-31.6 ± 1.2	315
	0.2	1.13 ± 0.03	6.45 ± 0.17	-16.21 ± 0.34	-33.9 ± 1.2	317
	0.3	1.06 ± 0.03	6.05 ± 0.17	-16.58 ± 0.31	-36.6 ± 1.2	316
308.15	0	1.58 ± 0.06	9.02 ± 0.33	-13.89 ± 0.51	-16.9 ± 2.0	
	0.1	1.09 ± 0.06	6.22 ± 0.33	-12.71 ± 0.34	-22.5 ± 1.5	
	0.2	0.95 ± 0.06	5.43 ± 0.33	-13.02 ± 0.35	-26.4 ± 1.5	
	0.3	0.86 ± 0.06	4.90 ± 0.33	-13.42 ± 0.31	-29.6 ± 1.5	

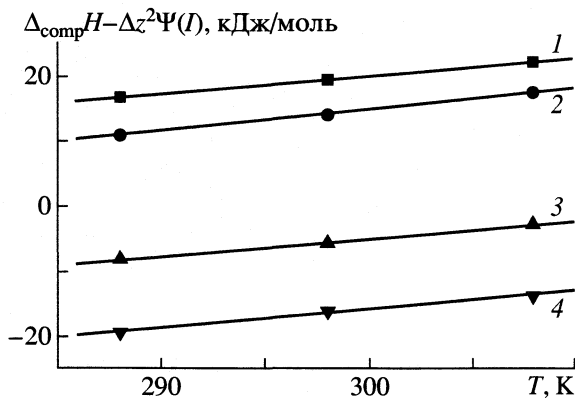


Рис. 2. Зависимости тепловых эффектов образования комплексов MgTar (1), MgHTar⁺ (2), CaTar (3) и CaHTar⁺ (4) от температуры при нулевой ионной силе.

ионами магния и кальция в широком интервале значений ионной силы и температуры получены в настоящей работе впервые. Как можно заметить, процессы комплексообразования винной кислоты с катионами кальция экзотермичны, тогда как аналогичные реакции с катионами магния – эндотермичны. Как известно, процесс собственно комплексообразования экзотермичен, а процессы десольватации частиц – эндотермичны. Таким образом, экзотермичность реакции взаимодействия Ca²⁺ с анионами винной кислоты указывает, по-видимому, на преобладающий вклад собственно комплексообразования в изменение энтальпии по сравнению с процессами сольватации–десольватации ионов Ca²⁺, анионов винной кислоты и образующегося в результате реакции комплекса. В случае магния изменение энтальпии в процессах сольватации–десольватации, по-видимому преобладает над изменением энтальпии при протекании комплексообразования с анионами винной кислоты.

Линейный характер зависимости теплового эффекта комплексообразования винной кислоты с ионами магния и кальция от температуры иллюстрирует практическую независимость ΔC_p от T (рис. 2). Изменения энтальпии комплексообразования в изучаемых системах с ростом значения ионной силы и температуры становятся более эндотермичными (табл. 4). Изменение энтропии и теплоемкости – положительны и уменьшаются с ростом ионной силы, величина Δ_rC_p – практически не зависит от температуры, а Δ_rS растет с ее увеличением. С ростом радиуса от магния к кальцию происходит уменьшение величины ΔS комплексообразования. Однако, каких-либо закономерностей Δ_rC_p в зависимости от природы металла в пределах данной погрешности выявить не удалось.

Для процессов образования комплексов MgTar и CaTar экспериментально определены следующие значения тепловых эффектов и теплоемкостей:

Δ_{comp}H^o(MgTar) = 19.32 ± 0.28 и Δ_{comp}H^o(CaTar) = -5.81 ± 0.28 кДж/моль, а Δ_{comp}C_p^o(MgTar) = 266 ± 30 и Δ_{comp}C_p^o(CaTar) = 260 ± 30 Дж/(моль К). Соотношение, позволяющее рассчитать Θ, может быть получено из уравнения изобары [10]:

$$\Theta = 298.15 - \Delta_{\text{comp}}H_{298.15}^{\circ} / \Delta_{\text{comp}}C_p^{\circ}, \quad (10)$$

$$\Theta_{\text{MgTar}} = 226 \text{ K} \text{ и } \Theta_{\text{CaTar}} = 320 \text{ K}.$$

Таким образом, при любой температуре в интервале от 273 до 373 К (т.е. в области существования водных растворов) процесс образования комплекса винной кислоты с ионом магния(II) будет эндотермичным. В случае комплекса CaTar при температурах ниже 320 К реакция комплексообразования будет экзотермичной, а при дальнейшем росте температуры тепловой эффект изменит знак. Аналогичная картина наблюдается и в случае протонированных тартратных комплексов магния(II) и кальция(II) (Θ_{MgHTar⁺} = 255 К и Θ_{CaHTar⁺} = 356 К), однако, значение Θ увеличится.

Следует также отметить, что с увеличением температуры устойчивость комплексов магния будет расти, а комплексов кальция – падать. При некоторой температуре величины lgβ будут равны. Температуру одинаковой устойчивости (Ω) тартратов магния и кальция можно найти по следующему уравнению [10]:

$$\Omega = \frac{298.15 \Delta(\Delta H_{298.15})}{1364.23 \Delta \lg \beta + \Delta(\Delta H_{298.15})}, \quad (11)$$

где Δ(ΔH_{298.15}) = ΔH_{Mg} - ΔH_{Ca} (кДж/моль), Δlgβ = lgβ_{Mg} - lgβ_{Ca}; нижние индексы относятся к комплексам магния и кальция.

Расчет по уравнению (11) показывает, что для комплексов MgTar и CaTar значение Ω = 326 К, а для MgHTar⁺ и CaHTar⁺ – 304 К. Данные табл. 4 подтверждают этот вывод. Как можно видеть, при 308 К логарифмы констант устойчивости протонированных комплексов магния и кальция равны между собой, что в пределах погрешности совпадает с рассчитанной ранее величиной.

Определенные нами тепловые эффекты реакций образования тартратных комплексов магния(II) и кальция(II) и величины Δ_rH^o(Mg²⁺, p-p, H₂O, 298.15 К) = -469.29 ± 0.54 кДж/моль и Δ_rH^o(Ca²⁺, p-p, H₂O, 298.15 К) = -544.30 ± 0.45 кДж/моль, приведенные в справочнике [11], а также величины стандартных энтальпий образования анионов винной кислоты [8] позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексных частиц в водном растворе. Вычисления проводились по уравнениям вида:

$$\Delta_r H^{\circ}(\text{MTar}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) =$$

$$= \Delta_f H^\circ(\text{M}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ(\text{Tar}^{2-}, \text{p-p}, (12)$$

$$\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{comp}} H_{\beta 110}^\circ(298.15 \text{ K}),$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{MHTar}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{M}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ(\text{HTar}^-, (13)$$

$$\text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{comp}} H_{\beta 111}^\circ(298.15 \text{ K}),$$

где $\Delta_{\text{comp}} H_{\beta 110}^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_{\text{comp}} H_{\beta 111}^\circ(298.15 \text{ K})$ – тепловые эффекты реакций комплексообразования нормального и протонированного комплекса соответственно.

После подстановки численных значений для $\text{M} = \text{Mg}$ и Ca соответственно имеем

$$\Delta_f H^\circ(\text{MTar}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) =$$

$$= -469.29 + 19.32 - 1289.1 = -1739.07 \pm 1.50$$

$$\text{и } -544.19 - 5.81 - 1289.1 =$$

$$= -1839.21 \pm 1.50 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{MHTar}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) =$$

$$= -469.29 + 14.05 - 1289.5 = -1744.74 \pm 1.50$$

$$\text{и } -544.19 - 16.13 - 1289.5 =$$

$$= -1849.93 \pm 1.50 \text{ кДж/моль}.$$

Значения стандартных энтальпий образования тартратных комплексов магния и кальция в водном растворе получены в настоящей работе впервые и являются ключевыми величинами в термодинамике изучаемого класса соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю. // Журн. неорган. химии. В печати.
2. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
3. Зеленин О.Ю. Дис... канд. хим. наук. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2003. 127 с.
4. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. Новосибирск, 1985. С. 219.
5. Васильев В.П., Черников В.В., Голубева Т.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 1. С. 14.
6. Назоренко В.А., Антонович В.Н., Невская В.Н. Гидролиз ионов в разбавленных растворах. М., Атомиздат, 1979. 192 с.
7. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
8. Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю., Васильев В.П., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 36.
9. Васильев В.П., Ясинский Ф.Н. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
11. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1985 гг.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДА ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЯ
В Н/Д-ИЗОТОПОМЕРАХ МЕТАНОЛА ПРИ 25°C

© 2004 г. Н. Г. Манин, Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: <mailto:manin@isuct.ru>

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения *n*-Bu₄NBr в метаноле и его дейтерозамещенных аналогах (D-изотопомерах) CD₃OH, CH₃OD и CD₃OD при 25°C. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения соли и соответствующие изотопные эффекты. Сделан вывод о наличии взаимосвязи между энтальпийными и объемными эффектами сольватации стехиометрической смеси ионов Bu₄N⁺ и Br⁻ в исследуемых растворителях.

Ранее [1–6] на основании результатов исследования энтальпийных и объемных эффектов растворения *n*-Bu₄NBr в CH₃OH и в других алифатических алканолах нормального ряда был предположен преимущественно неспецифический характер сольватации в метанольной среде как иона симметричного тетрабутиламмония, так и рассматриваемого электролита в целом. Этот вывод подтверждается данными [7] по разделению положительно-го изотопного эффекта (ИЭ)¹ $\Delta_{\text{r}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}; 25^\circ\text{C})$ [8, 9] на ионные составляющие. Авторы [7] показали, что относительный вклад энтальпии переноса иона Bu₄N⁺ в указанном ИЭ достигает 70%, т.е. разупорядочивающее влияние крупного органического катиона на структуру “сольватного” окружения усиливается в изотопозамещенной метанольной среде, ассоциированной посредством более прочных дейтериевых связей, несмотря на возможность образования последних между молекулами спирта и бромид-ионом [5, 10].

Одной из наиболее вероятных причин, обуславливающих возрастание эндотермичности процесса сольватации иона Bu₄N⁺ и в целом бромид тетрабутиламмония в метаноле при замене CH₃OH на CH₃OD, является снижение электронной поляризуемости (α_0) молекул спирта и как следствие их способности к ван-дер-ваальсовскому (главным образом, дисперсионному) взаимодействию [11, 12]. Тенденция к падению α_0 (вследствие “колебательной” природы Н/D-изотопного замещения) становится еще более выраженной

при дейтерировании углеводородного радикала молекулы метанола [5, 13].

С другой стороны, замещение –CH₃ → –CD₃ сопряжено и с ослаблением протондонорных свойств исследуемого спирта, т.е. способности его молекул к образованию Н-связей с себе подобными и другими (электронодонорными) молекулами или ионами [7, 14]. В совокупности это предопределяет образование более плотной молекулярной упаковки CD₃OH (CD₃OD) по сравнению с CH₃OH (CH₃OD) [12], а также появление положительного ИЭ в предельном парциальном молярном объеме исследуемой соли $\Delta_{\text{r}}\bar{V}_2^\infty(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH})$ [5, 6], что, безусловно, должно отражаться на энтальпийных характеристиках растворения (сольватации) стехиометрической смеси ионов Bu₄N⁺ и Br⁻ в указанных дейтерозамещенных метанольных средах. Однако такие сведения в литературе отсутствуют.

С учетом изложенного выше, в данной работе нами калориметрическим методом при 25°C определены энтальпии растворения Bu₄NBr в Н/D-изотопомерах метилового спирта CH₃OH, CD₃OH, CH₃OD и CD₃OD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Bu₄NBr (“Aldrich”, $M_2^* = 322.38$ г/моль) с содержанием основного вещества не менее 99.0 мас.%. Соль без дополнительной очистки высушивали в течение трех суток в вакууме при ~60°C. Метиловый спирт (“х.ч.”) и его D-изотопомеры (“Изотоп”) с содержанием дейтерия 99.0 ± 0.1 ат.% непосредственно перед опытами очищали по методике [15]: посредством дистилляции из кипящей реакционной смеси с метилатом магния в условиях, полностью исключая

¹ Здесь и далее в формулах величины, относящиеся к Bu₄NBr (с симметричным органическим катионом) обозначаются подстрочным индексом 2, к изотопмеру метанола – индексом 1, к индивидуальному веществу – надстрочной звездочкой.

Таблица 1. Энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H_2^{c_{\text{sm}}}$, $\Delta_{\text{sol}}H_2^0$) и разведения ($\Delta_{\text{dil}}H_2^{c_{\text{sm}} \rightarrow 0}$) Bu_4NBrg в воде и H/D-изотопомерах метанола при 25°C, кДж/моль

Растворитель	$c_{\text{sm}, 2} \times 10^3$	$\Delta_{\text{sol}}H_2^{c_{\text{sm}}}$	$\Delta_{\text{dil}}H_2^{c_{\text{sm}} \rightarrow 0}$	$-\Delta_{\text{sol}}H_2^0$	$\Delta_{\text{sol}}H_2^0$ (ср.)
H ₂ O	6.93	-8.51	0.14	-8.65	-8.65
	CH ₃ OH	13.76	18.04	1.22	16.72
CD ₃ OH	18.73	18.10	1.38	16.72	
	33.49	18.27	1.72	16.55	
	40.85	18.38	1.85	16.53	
	7.95	17.87	1.01	16.86	16.82 ± 0.04
	9.47	17.94	1.09	16.86	
CH ₃ OD	19.96	18.14	1.46	16.68	
	21.69	18.38	1.51	16.87	
	13.85	18.61	1.24	17.37	17.09 ± 0.11
	13.28	18.58	1.38	17.20	
	32.82	18.63	1.72	16.91	
CD ₃ OD	39.94	18.75	1.85	16.90	
	13.70	19.07	1.28	17.79	17.59 ± 0.12
	17.44	19.13	1.40	17.73	
	29.14	19.29	1.70	17.59	
	35.14	19.07	1.82	17.25	

Примечание. Сольвомолярность [19] – безразмерный рациональный параметр состава раствора, выражаемый отношением: $c_{\text{sm}, 2} = (n_2/n_1) \times 55.50843$, где n_i – число молей данного компонента, а 55.50843 – нормирующий множитель, который численно равен количеству вещества H₂O в 1 кг воды. В качестве погрешности приведены среднеквадратичные отклонения от средневзвешенного значения стандартной энтальпии растворения при числе измерений $N = 4$.

ющих протиево-дейтериевый обмен. Очищенные изотопомеры метанола содержали не менее 0.99982 мол. доли основного вещества (анализ методом Фишера). В работе использовали также воду – бидистиллят с удельной электрической проводимостью не хуже 1.4 мкСм см⁻¹.

Измерения проводили на изопериметрическом микрокалориметре (ампульного типа) с реакционным сосудом 50 см³. Приборная погрешность составляла не выше 0.6 %. Подробное описание калориметрической установки и методики эксперимента приведены в [16, 17]. Работоспособность калориметра оценивалась по тепловому эффекту растворения KCl в воде. Полученная (в серии из 10 опытов) средняя величина $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{KCl}; \text{H}_2\text{O}) = 17.247 \pm 0.060$ кДж/моль соответствовала рекомендуемому в [18] значению: 17.242 ± 0.018 кДж/моль.

Интегральные энтальпии растворения Bu_4NBrg в H/D-изотопомерах метанола и в воде (для сравнения) представлены в табл. 1. Для расчета стандартных энтальпий растворения исследуемой соли использовали уравнение Дебая–Хюккеля во втором приближении, предложенное в [20]. Энтальпии разведения растворов Bu_4NBrg в H/D-изотопомерах метанола от исходной концентрации электролита до бесконечного (относительно сте-

хиометрической смеси его ионов) разбавления определяли аналогично [21]. При этом использовали данные по плотности и коэффициентам объемного расширения H/D-изотопомеров метанола из [12], а также диэлектрической проницаемости $\epsilon(\text{CH}_3\text{OH})$ и производной $(\partial\epsilon/\partial t)_p$ из [22, 23]. Значения ϵ и $(\partial\epsilon/\partial t)_p$ для D-изотопомеров метанола приравнивали к таковым для протонированного аналога. Данное допущение представляется нам вполне разумным, поскольку указанные характеристики слабо зависят от природы H/D-изотопного замещения и температуры (как показано в [23] для случая переноса $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}$ при $t < 25^\circ\text{C}$). Ионной ассоциацией Bu_4NBrg пренебрегли ввиду ее незначительности [4] и слабого влияния на обсуждаемые ИЭ.

Из данных табл. 1 видно, что полученные нами значения стандартных энтальпий растворения исследуемого электролита в воде и метаноле достаточно хорошо согласуются с имеющимися в литературе при 25°C (в кДж/моль): -8.42 ± 0.09 [4], -8.45 [24], -8.49 [25] (в H₂O) и 16.48 ± 0.33 [4], 16.18 ± 0.04 [26], 17.53 [27] (в CH₃OH). Незначительный разброс результатов калориметрических измерений в случае метанольного раствора Bu_4NBrg , по-видимому, объясняется расхождением

Таблица 2. Предельные парциальные молярные объемы (\bar{V}_2^∞ , см³/моль) Bu_4NBr в H/D-изотопомерах метанола (воды) и изотопные эффекты $\Delta_{\text{г}}\bar{V}_2^\infty$ ($L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$) и $\Delta_{\text{г}}H_2^0$ ($L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$) при 25°C

Растворитель (L)	\bar{V}_2^∞	$L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$	$\Delta_{\text{г}}\bar{V}_2^\infty$	$\Delta_{\text{г}}H_2^0$
H ₂ O	300.40 [28]	H ₂ O \rightarrow D ₂ O	-0.9	-0.58 [8]
D ₂ O	299.50 [28]			
CH ₃ OH	286.6 \pm 0.3 [5, 6]	CH ₃ OH \rightarrow CH ₃ OD	0 \pm 0.6	0.43
CH ₃ OD	286.6 \pm 0.5 [5, 6]	CH ₃ OH \rightarrow CD ₃ OH	1.0 \pm 0.4	0.16
CD ₃ OH	287.6 \pm 0.3 [5, 6]	CH ₃ OH \rightarrow CD ₃ OD	-	0.93
CD ₃ OD	-			

Примечание. Объем 1 моля стехиометрической смеси ионов Bu_4N^+ и Br^- (V_2^*) \approx 323.1 см³/моль [29].

ми в показателях качества подготовленных для опытов веществ. Однако для целей нашего исследования существенно большее значение (чем фактор сходимости собственных и литературных данных) имеет достижение корректности определения ИЭ²

$$\Delta_{\text{г}}H_2^0(L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}) = \Delta_{\text{sol(v)}}H_2^0(L_{\text{D}}) - \Delta_{\text{sol(v)}}H_2^0(L_{\text{H}})$$

в рамках единого для всех изотопозамещенных систем экспериментального подхода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены ИЭ в величинах стандартной молярной энтальпии растворения и предельного парциального молярного объема Bu_4NBr в метиловом спирте. Для сравнения также указаны аналогичные характеристики для водного раствора исследуемой соли. Следует заметить, что, в соответствии с данными [5], для системы метанол – Bu_4NBr численные значения $\Delta_{\text{г}}\bar{V}_2^\infty$ ($L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$; t) при $5^\circ\text{C} \leq t \leq 45^\circ\text{C}$ в пределах погрешности их определения, по-существу, не зависят от температуры. Учитывая наличие термодинамически обоснованной функциональной взаимосвязи между энтальпийными и объемными эффектами растворения [30], подобный вывод, очевидно, следует считать правомерным и в отношении температурной зависимости величины $\Delta_{\text{г}}H_2^0$ ($L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}}$).

По указанной причине далее будем полагать, что все наши рассуждения о влиянии H/D-изотопного замещения на структурно-термодинамические характеристики сольватации стехиометрической смеси ионов Bu_4N^+ и Br^- в метиловом спирте при 25°C в целом справедливы и для других тем-

² $L_{\text{H}} \equiv \text{CH}_3\text{OH}$ (или H_2O), $L_{\text{D}} \equiv \text{CD}_3\text{OH}$, CH_3OD , CD_3OD (или D_2O).

ператур, не более чем на ± 20 К отличающихся от стандартной.

Из табл. 1 и 2 следует, что при дейтерировании молекул метанола растворение Bu_4NBr в исследуемой жидкой среде становится более эндотермичным вне зависимости от того, в каком молекулярном фрагменте спирта произведено H/D-изотопное замещение. При этом энтальпийные эффекты возрастают в ряду $\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{CD}_3\text{OH}) < \Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OD}) < \Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{CD}_3\text{OD})$, что свидетельствует о более значительном ослаблении сольватации стехиометрической смеси ионов Bu_4N^+ и Br^- в D-изотопомерах метанола, дейтерированных по гидроксильным группам.

Согласно [12, 14], в случае замещения $-\text{OH} \rightarrow -\text{OD}$ возрастает электроноакцепторность молекул метанола, что, как уже отмечалось выше, способствует образованию в спиртовой среде более прочных и в то же время более подверженных разрушающему влиянию ионов дейтериевых связей. Замена CH_3OH на CD_3OH в молекулярном окружении сольватированных ионов, напротив, вызывает снижение указанной способности (к самоассоциации растворителя) вследствие возрастания электронодонорных свойств метанола. Это обстоятельство является одним из основных факторов, обуславливающих минимальное (по величине) изменение $\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH})$ при дейтерозамещении в углеводородных фрагментах молекул спирта (см. табл. 2).

Вместе с тем положительный знак ИЭ $\Delta_{\text{г}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH})$, вероятнее всего, свидетельствует о том, что отрицательный изотопный вклад в энтальпию растворения Bu_4NBr , связанный с уменьшением энергетических затрат на образование сольватных полостей в указанном дейтерометаноле, перекрывается эффектом ослабления взаимодействия катион – раствори-

тель³. На это, в частности, указывают данные [5, 12, 13] об уменьшении на ~1% электронной поляризуемости и размеров (“твердосферных диаметров” σ) молекул метанола в жидких средах CD_3OH и CD_3OD , тогда как в случае замены CH_3OH на CH_3OD “потери” в значениях α_0 и σ составляют лишь не более 0.15%.

Если допустить, что конфигурация молекулярной упаковки (“структурная топология”) сольватоконплеса ион Bu_4N^+ – метанол при H/D-изотопном замещении сохраняется “качественно” неизменной, то за счет ослабления дисперсионного взаимодействия исследуемого органического катиона с молекулами CD_3OH должны образовываться в целом более рыхлые структуры. Этот вывод, как мы уже отмечали выше, подтверждается данными [5] (табл. 2), согласно которым, замещению CH_3OH на CD_3OH отвечает положительный вклад $\Delta_{\text{tr}}\bar{V}_2^\infty \approx 1 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Замена протонов дейтронами в гидроксильных группах молекул спирта почти не влияет на величину \bar{V}_2^∞ , по крайней мере, в пределах погрешности ее определения (см. табл. 2). Указанному “объемному” ИЭ (фактически его отсутствию) отвечает экспериментально обнаруженное нами значение теплового эффекта $\Delta_{\text{tr}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}) \approx 0.5 \text{ кДж/моль}$, которое аддитивно складывается из эндотермических эффектов переноса составляющих Bu_4NBrg ионов в более структурированную, т.е. ассоциированную посредством дейтериевых связей, метанольную среду [7]. При этом, в соответствии с приведенными в [5, 31] результатами, процесс переноса бромид-иона из среды амфипротонного растворителя (H_2O , CH_3OH) в среду его изотомера с более высокой электроакцепторной способностью (D_2O , CH_3OD) сопровождается уплотнением структуры сольватоконплеса, образованного данным анионом (отрицательный вклад в \bar{V}_2^∞).

Отсюда, наблюдаемое в табл. 2 приблизительное равенство $\bar{V}_2^\infty(\text{CH}_3\text{OH}) \approx \bar{V}_2^\infty(\text{CH}_3\text{OD})$ полностью отвечает сделанному нами выше предположению о разрыхлении структуры дейтерометанола в области сольватации иона Bu_4N^+ (вследствие преимущественно неспецифической природы его взаимодействия с окружающим растворителем), несмотря на весьма незначительные различия в молекулярных параметрах CH_3OH и CH_3OD . Поскольку такого рода различия наиболее значимы в случае полного дейтерирования молекул метанола,

³ Следует также учитывать менее выраженную (чем в случае протометанола) способность молекул CD_3OH к образованию H-связей с бромид-ионом [5].

то становится понятным факт резкого возрастания ИЭ $\Delta_{\text{tr}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD})$ до ~0.9 кДж/моль. Причем данная величина (как и ИЭ в большинстве других свойств метанолсодержащих систем [5, 15]) отличается от рассчитываемой по аддитивной схеме: $\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta_{\text{tr}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH}) + \Delta_{\text{tr}}H_2^0(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}) \approx 0.6 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 2). Очевидно, это относится и к ИЭ $\Delta_{\text{tr}}\bar{V}_2^\infty(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD})$, величина которого, исходя из изложенных выше соображений, не должна существенно отличаться от значения $\Delta_{\text{tr}}\bar{V}_2^\infty(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH})$.

Следует также обратить внимание на принципиально иной характер изменения величин \bar{V}_2^∞ и $\Delta_{\text{sol}}H_2^0$ в случае переноса исследуемой стехиометрической смеси ионов из H_2O в D_2O (табл. 2). Данное обстоятельство подтверждает вывод о том, что свойственные водным растворам Bu_4NBrg эффекты структурообразования (по типу гидрофобной гидратации) в метанольном окружении тетрабутиламмониониевого катиона не являются определяющими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования можно констатировать следующее. Во-первых, подтверждена правомерность сделанного ранее вывода о том, что структурные изменения в бесконечно разбавленном метанольном растворе Bu_4NBrg в целом определяются универсальной сольватацией симметричного тетраалкиламмониевого катиона, взаимодействующего с молекулами растворителя, главным образом, посредством дисперсионных сил. Во-вторых, установлено существование термодинамической взаимосвязи между ИЭ в энергетических (энтальпийных) и упаковочных (объемных) характеристиках сольватации стехиометрической смеси ионов Bu_4N^+ и Br^- в метиловом спирте. Наконец, в-третьих, показана возможность структурно-ориентированной интерпретации надмолекулярных (макроскопических) эффектов растворения ионных соединений в рамках “невозмущающего” метода H/D-изотопного замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Королев В.П., Вандышев В.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 132.
2. Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 6. С.1301.
3. Кустов А.В., Лебедева Е.Ю., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 374.

4. Манин Н.Г., Королев В.П. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 246.
5. Иванова Н.Г. Дис. ... канд. хим. наук: Иваново: ИХР РАН, 2002. 167 с.
6. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю. // Тез. докл. Международ. конф. "Физико-химический анализ жидкофазных систем". Саратов, 2003. С. 84.
7. Королев В.П., Манин Н.Г., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1976.
8. Krishnan C.V., Friedman H.L. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 3. P. 388.
9. Грасин В.И., Страхов А.Н. Стандартные теплоты растворения NaI, NaCl, NaF, KBr, Vu_4NBu в водно-метанольных смесях различного изотопного замещения. М., 1986. 5 с. – Деп. в ВИНТИ 26.03.86. № 2061-В86.
10. Ayala R., Martinez J.M., Pappalardo R.R., Marcos E.S. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 2799.
11. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
12. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1196.
13. Smith M.F., Van Hook W.A. // Z. Naturforsch. 1989. V. 44a. № 2. S. 371.
14. Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 4. С. 882.
15. Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2252.
16. Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
17. Манин Н.Г., Королев В.П. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 237.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 632 с.
19. Абросимов В.К., Крестов Г.А. // Термодинамика и строение растворов / Межвуз. сб. Иваново: ИХТИ, 1977. Т. 6. С. 150.
20. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2719.
21. Манин Н.Г. Дис. ... канд. хим. наук: Иваново, ИХТИ, 1991. 134 с.
22. Barthel J., Wachter R., Gores H.J. // Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. by В.Е. Conway, J.О.М. Bockris. N.Y.: Plenum Press Co., 1979. V. 13. P. 1.
23. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей: Справочник. М.: Изд-во МАИ, 1999. 856 с.
24. Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press Co., 1973. V. 3. P. 81.
25. Costagnolo M., Sacco A., Petrella G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 1. P. 9.
26. Chin C., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 3. P. 205.
27. Krishnan C.V., Friedman H.L. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3606.
28. Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 2163.
29. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с. (Сер. "Проблемы химии растворов").
30. Иванов Е.В. // Тез. докл. юбил. науч. конф. "Герасимовские чтения". М.: Изд-во МГУ, 2003. С. 127.
31. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1074.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫНУЖДЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2004 г. Д. К. Белащенко, Р. Н. Павлов

Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2003 г.

Методом молекулярной динамики исследованы процессы вынужденной кристаллизации жидкости с межчастичным потенциалом Леннард-Джонса при наличии кристаллического зародыша гранецентрированной кубической фазы. Исследовано влияние величины переохлаждения, размеров и формы зародыша на скорость кристаллизации и характер роста различных граней зародыша. Обнаружены различные типы роста граней: плоско-параллельный, октаэдрический рост и последовательные переходы от одного типа роста к другому. Оценена величина межфазной энергии Гиббса на границе жидкость – твердая фаза (4.3 ± 0.4 мДж/м²).

Как известно, выводы классической теории спонтанной кристаллизации простых жидкостей можно проверить, используя метод молекулярной динамики (МД). Спонтанную кристаллизацию жидкости ниже температуры плавления наблюдали в случае системы жестких сфер [1], системы с потенциалом r^{-12} [2–4], Леннард-Джонса [5, 6], Гаусса [7], Прайса (для рубидия) [8] и с модифицированными потенциалами [9]. Модели состояли обычно из нескольких сотен частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Спонтанная кристаллизация начиналась после достаточно длинных МД-прогонов. Время, необходимое для начала кристаллизации, зависит от формы потенциала. Чем круче отталкивательная ветвь потенциала, тем дольше должна релаксировать система, чтобы началась спонтанная кристаллизация. В случае NVE-ансамбля при начале кристаллизации наблюдается скачкообразное изменение давления и температуры. На моделях жидкого рубидия удалось наблюдать даже одновременное появление и дальнейший рост нескольких кристаллических зародышей, которые могли иметь различную кристаллографическую структуру – объемно-центрированную (ОЦК) и гранецентрированную кубическую (ГЦК).

В дальнейшем центр тяжести компьютерных исследований сместился в направлении моделирования поверхности раздела кристалл–жидкость и анализа энергетических, структурных и диффузионных характеристик переходного слоя вблизи температуры плавления с применением как парных, так и многочастичных потенциалов взаимодействия. Были исследованы, в частности границы раздела в меди [10], золоте [11], алюминии [12] и свинце [13], а также в ряде других систем. Обзор многочисленных работ на эту тему приведен в

[13]. Методом МД изучали возникновение шероховатости поверхности твердой фазы, образование вакансий в поверхностном слое и появление адатомов на поверхности, а также стратификацию жидкости в приграничной области.

Согласно классической теории кристаллизации, вблизи точки кристаллизации в жидкости непрерывно образуются и исчезают кристаллические зародыши разного размера. В случае зародыша сферической формы с диаметром d изменение энергии Гиббса при образовании зародыша равно

$$\Delta G = \pi d^2 \sigma - \frac{\pi}{6} d^3 \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{VT_{\text{пл}}} (T_{\text{пл}} - T). \quad (1)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение (избыточная энергия Гиббса) на границе кристалл – жидкость, $\Delta H_{\text{пл}}$ – мольная теплота плавления, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, V – мольный объем твердой фазы. Критическим называют такой зародыш, для которого значение ΔG максимально и $d\Delta G/dd = 0$. Его диаметр равен

$$d_c = \frac{4\sigma VT_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}} - T)}. \quad (2)$$

Если размер зародыша меньше критического, то при его дальнейшем росте энергия Гиббса системы увеличивается вследствие затрат на работу образования поверхности раздела, и рост зародыша термодинамически невыгоден. Поэтому такой зародыш может либо расти дальше, либо снова расплавиться. Если же зародыш имеет размер больше критического, то его дальнейший рост сопровождается уменьшением энергии Гиббса, и такой зародыш будет непрерывно увеличиваться в размерах. Следовательно, произойдет кристаллизация всего объема жидкости. Из формулы (2)

следует, что критический диаметр обратно пропорционален величине переохлаждения $\Delta T = T_{пл} - T$.

Исследование процесса спонтанной кристаллизации методом МД требует больших затрат машинного времени, а кристаллическая структура образующихся зародышей не зависит от экспериментатора. Поэтому желательно найти иную реализацию МД исследования кристаллизации, которая позволила бы изучить зависимость характеристик кристаллизации от величины переохлаждения жидкости, размеров и формы зародыша и его кристаллической структуры.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В настоящей работе в модель жидкости вводили искусственно созданный кристаллический зародыш заданного размера и формы. С этой целью в центре модели жидкости, находящейся в основном кубе с периодическими граничными условиями, включали внешний потенциал, который представлял собой набор потенциальных ям, расположенных в узлах рабочей решетки определенного размера. Потенциал каждой ямы имел сферически симметричную форму вида

$$U_i(r) = \lambda \exp(-br_i), \quad (3)$$

где r_i – расстояние от центра i -й ямы. Множитель λ ($\lambda < 0$) определяет глубину ямы и степень жесткости притягивающего потенциала. Суммарный потенциал кристаллической затравки имеет вид

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda \exp[-b|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|], \quad (4)$$

где \mathbf{r} – координата точки в пространстве, а \mathbf{r}_i – координата i -й ямы. После включения этого потенциала атомы, ближайшие к потенциальным ямам, притягиваются ими и начинают колебаться около положений равновесия с координатами \mathbf{r}_i . При благоприятной ситуации каждая яма может притянуть один атом (но не больше вследствие взаимного отталкивания атомов на малых расстояниях). В результате в жидкости формируется кристаллическая затравка заданной формы и размера. Следует иметь в виду, что при захвате атомов потенциальными ямами может происходить образование вакансий в затравке, количество которых увеличивается при большем переохлаждении, а также при увеличении размера затравки.

В расчетах мы варьировали глубину каждой ямы, кристаллографическую конфигурацию системы ям и форму области, в которой располагались ямы. Для того чтобы следить за процессом кристаллизации, в процессе МД прогона рассчи-

тывали структурный фактор системы частиц по формуле

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum \exp(-\mathbf{q}\mathbf{R}_i). \quad (5)$$

Здесь \mathbf{q} – вектор в обратном пространстве, а \mathbf{R}_i – координаты частиц жидкости. Сумма берется по всем N частицам в определенной области модели. Структурный фактор рассчитывали отдельно по области внутри кристаллической затравки (зародыша) и по объему остальной жидкости. В случае модели из 3999 частиц длина вектора \mathbf{q} изменялась от 0 до 34.64 \AA^{-1} с шагом 0.63 \AA^{-1} в 64000 различных направлений в обратном пространстве. В случае модели из 16384 частиц значения модуля \mathbf{q} выбирали в интервале от 0 до 55.43 в 262144 направлениях. Для системы размером $N = 32000$ выбирали вектор \mathbf{q} в интервале от 0 до 65.28 \AA^{-1} в 512000 направлениях. Если система частиц – правильный кристалл, то сумма $S(\mathbf{q})$ близка к единице, когда вектор \mathbf{q} является вектором обратной решетки; в противном случае сумма должна быть близка к нулю. Если рассчитать структурный фактор по различным направлениям и величинам вектора \mathbf{q} и найти направления максимальных значений $S(\mathbf{q})$ (как это сделано, например, в работах [5, 8, 9]), то можно судить о том, какая доля атомов жидкости закристаллизовалась и какова структура полученного кристаллического зародыша или всей модели.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛА И ЖИДКОСТИ С ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРД-ДЖОНСА

В настоящей работе исследовали модели кристалла и жидкости с межчастичным потенциалом Леннарда-Джонса

$$U(r) = \epsilon[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]. \quad (6)$$

Параметры потенциала отвечали случаю газообразного аргона, а именно $\epsilon/k = 119.6 \text{ K}$ (k – постоянная Больцмана) и $r_0 = 3.819 \text{ \AA}$ [14]. Модели ГЦК-кристалла размером 3999 (10 параметров ГЦК-решетки вдоль ребра основного куба минус 1 атом), 16384 частиц (16 параметров ГЦК-решетки вдоль ребра основного куба) или 32000 частиц в основном кубе (20 параметров ГЦК-решетки вдоль ребра основного куба) и модели жидкости такого же размера строили методом МД при различных температурах с помощью алгоритма Л. Верле [15]. Шаг релаксации был равен 0.03 единицы времени τ_0 ($\tau_0 = 6.440 \times 10^{-14} \text{ с}$). Радиус обрыва потенциала (6) выбрали равным 8.50 \AA . Длина одного прогона равнялась 3000 шагов по времени. Моделирование вели в режиме NpT -ансамбля, корректируя длину ребра куба так, чтобы удерживать давление близким к нулю. Чтобы

ослабить вмешательство в процесс релаксации, коррекцию проводили на каждом 15-м шаге по времени.

Предварительно методом МД определили температуру плавления и энергию кристалла с решеткой ГЦК и потенциалом Леннард-Джонса (6). При различных температурах проводили МД-прогоны моделей кристалла и определяли по поведению структурных факторов, произошло ли плавление кристалла. Длина прогонов для модели кристалла составляла 10^5 – 10^7 шагов по времени и не была связана непосредственно с величиной перегрева. Например для плавления кристалла при 88.9 К потребовалось 9×10^5 шагов, а при 88.7 К – 1.2×10^5 . Критериями начала плавления являлись резкое убывание модулей структурных факторов для определенных направлений в решетке и заметное увеличение длины ребра основного куба. По этим данным температуру плавления кристаллической модели оценили в 88.3 ± 0.2 К. Некоторые результаты построения моделей кристаллов приведены в табл. 1.

Модели жидкости с потенциалом Леннард-Джонса строили при тех же параметрах моделирования и различных величинах переохлаждения. В процессе МД-релаксации жидкости (или кристаллизующейся системы) давление не превышало 3×10^{-4} ГПа. Характеристики построенных моделей жидкости (в том числе и переохлажденной) приведены в табл. 2.

По разности энергий моделей жидкости и кристалла в точке плавления ($T_{пл} = 88.3$ К) можно найти теплоту плавления $\Delta H_{пл} = 1.14$ кДж/моль. Средняя теплоемкость модели переохлажденной жидкости на участке от 80 до 90 К при $N = 3999$ составила $C_p = 48.9$ Дж/(моль К), а при постоянном объеме соответственно $C_v = 21.4$ Дж/(моль К).

Эти данные можно сравнить с результатами других работ по моделированию жидкого аргона и с данными для реального жидкого аргона. В работе [16] рассчитывали свойства жидкости с потенциалом Леннард-Джонса с близкими к нашим параметрами $\epsilon/k = 119.8$ К и $r_0 = 3.822$ Å вдоль изобары нулевого давления, но при большем радиусе обрыва взаимодействия (до 9.87 Å). При 83.9 К плотность модельной жидкости составила 0.0212 ат/Å³. Плотность нашей модели при 83.81 К равна 0.01995 ат/Å³. Небольшое различие обусловлено различием радиусов обрыва (увеличение этого радиуса приводит к понижению энергии и давления и к увеличению плотности при заданном давлении). В тройной точке реального аргона температура равна 83.81 К, давление пара 68.9 кПа и плотность 1.623 г/см³ (0.02447 ат/Å³) [13]. Теплота плавления реального аргона равна 1.17 кДж/моль и хорошо согласуется с модельными данными.

Таблица 1. Свойства моделей кристаллов с межчастичным потенциалом (6) при нулевом давлении, $N = 3999$

Модель	$T \pm 0.1$, К	L , Å	$E_{кин}$	$-U$	$-H$
1	80.0	55.38	0.998	6.534	5.537
2	85.0	55.73	1.060	6.367	5.307
3	88.0	56.11	1.110	6.237	5.140

Обозначения: L – длина ребра основного куба, $E_{кин}$ – кинетическая энергия, U – потенциальная, H – полная, кДж/моль.

Таблица 2. Свойства моделей жидкости с межчастичным потенциалом (6) при нулевом давлении, $N = 3999$

Модель	$T \pm 0.1$, К	L , Å	ρ , ат./Å ³	$E_{кин}$	$-U$	$-H$
1	80.0	58.12	0.02037	0.997	5.409	4.411
2	85.0	58.65	0.01982	1.060	5.229	4.169
3	90.0	59.23	0.01925	1.122	5.044	3.922

Обозначения см. табл. 1, ρ – плотность жидкости.

Оценка теплоемкости реального жидкого аргона с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса по уравнению для давления насыщенного пара [17] при 88 К дает $C_p = 35.0$ Дж/(моль К).

ВКЛЮЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАТРАВКИ

Основные опыты по кристаллизации были проведены на системах, содержащих 500, 3999, 16384 и 32000 частиц в основном кубе. Были применены следующие виды затравок кристаллизации:

1) кубической формы с решеткой ГЦК, содержащие 153, 323, 467, 805, 997, 1551, 1791, 1985, 2897, 4027, 4363, 5853 или 6237 узлов;

2) в форме куба со срезанными вершинами, вписанного в сферу, с решеткой ГЦК; эти затравки содержали 369, 381, 411, 459, 505, 531, 603 или 627 узлов.

Вначале модель жидкости, находящуюся в основном кубе, релаксировали методом МД с межчастичным потенциалом (6). Размер куба устанавливался автоматически так, чтобы обеспечить близкое к нулю давление. После достижения равновесия при заданной температуре включали потенциал затравки (4) и проводили МД-релаксацию системы в течение 45000–450000 шагов по времени, наблюдая при этом за энергией системы, длиной ребра основного куба (которая могла

Таблица 3. Структурные факторы закристаллизованной системы при 80 К вне затравки (S_1) и внутри затравки (S_2)

n_1	n_2	n_3	S_1	S_2
10	10	-10	0.468	0.816
-10	-10	10	0.468	0.816
10	-10	-10	0.377	0.813
-10	10	10	0.377	0.813
0	0	-20	0.479	0.801
0	0	20	0.479	0.801
-10	-10	-10	0.355	0.775
10	10	10	0.355	0.775
-10	10	-10	0.269	0.764
10	-10	10	0.269	0.764
-20	0	0	0.265	0.761
20	0	0	0.265	0.761
0	-20	0	0.306	0.741
0	20	0	0.306	0.741

изменяться в связи с началом кристаллизации системы) и значениями структурного фактора для областей системы внутри и вне затравки в различных направлениях и при различных длинах вектора рассеяния q .

В случае моделей правильного кристалла вблизи температуры плавления максимальная величина структурного фактора $S(q)$ составляла 0.5–0.6, а при 60 К – ~0.7–0.8. Максимальное значение модуля структурного фактора жидкости до включения затравки составляло обычно 0.01. Если же весь объем жидкости кристаллизовался, то максимальное значение модуля возрастало до 0.10–0.95. Значительное отклонение модуля структурного фактора системы от максимального значения 1.0 для идеальной решетки обусловлено следующими причинами: 1) решетка полученного при затвердевании кристалла возмущена тепловыми колебаниями, 2) оси полученного кристалла (либо отдельных областей кристалла) немного отклоняются от осей основного куба и на границах куба или некоторых областей возникают искажения структуры, 3) закристаллизованные области могут содержать дефекты типа вакансий или внедренных атомов.

Можно было предположить два варианта поведения модели жидкости после включения поля затравки: 1) если размер зародыша меньше критического ($d < d_c$), то кристаллизация жидкости

вне зародыша не пойдет; 2) если размер зародыша больше критического ($d > d_c$), то после включения поля начнется кристаллизация всей модели путем достраивания к зародышу новых атомных плоскостей.

Как выяснилось, реальное поведение системы зависит от размера системы. При включении поля затравки кристаллизация систем шла по-разному. Для начала и завершения кристаллизации системы из 500 частиц была достаточно минимальная кристаллическая затравка из 63 частиц, причем этот размер почти не зависел от переохлаждения в пределах 10 К. Наблюдались также случаи кристаллизации системы при температуре выше точки плавления, но через какое-то время она вновь плавилась. В случае системы из 3999 частиц были найдены размеры критических зародышей при различных переохлаждениях, причем рост переохлаждения приводил к меньшему критическому размеру в соответствии с классической теорией кристаллизации. Однако при моделировании системы размером 16384 частиц при тех же переохлаждениях и затравках кристаллизация не происходила. Эту систему удалось расплавить при 88.7 К за 40 прогонов, хотя система из 3999 частиц не расплавилась и за 1070 прогонов (по 3000 шагов каждый!).

Причина такого размерного эффекта заключается в том, что при наличии периодических граничных условий в областях между затравкой в основном кубе и ее образами в соседних кубах создается поле, благоприятствующее кристаллизации. Силовое поле атомов затравки упорядочивает близлежащие области жидкости, причем эта упорядоченность распространяется на несколько межатомных расстояний, создавая специфическую слоистую структуру жидкости. После включения поля затравки в системах меньшего размера эта слоистость (стратификация) может охватывать всю область жидкой фазы, что облегчает процесс кристаллизации.

В табл. 3 приведены в качестве примера значения структурного фактора системы с $N = 3999$, закристаллизованной при 80 К после включения затравки кубической формы, содержащей 997 узлов ГЦК-решетки с главными осями, совпадающими по направлению с осями основного куба. Вектор q задавали в виде

$$q = \gamma(n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3),$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – орты обратной ОЦК-решетки. Эти орты равны $(2\pi/a)(1, 1, -1)$, $(2\pi/a)(1, -1, 1)$ и $(2\pi/a)(-1, 1, 1)$, где a – параметр прямой решетки, n_i – целые числа, $\gamma = a/L \approx 0.1$.

Как видно из табл. 3, обнаружено 14 направлений в обратном пространстве: восемь направлений типа (111) и шесть типа (200), для которых структурные факторы имеют относительно высо-

кие значения. Соответствующие векторы отвечают векторам обратной решетки кристалла ГЦК. Следовательно, в результате кристаллизации действительно получена кристаллическая модель с ГЦК-решеткой.

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР ЗАРОДЫША ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯХ

Кристаллизацию исследовали при температурах 87, 85, 83, 80, 75, 70, 65 и 50 К, т.е. при переохлаждении на 1–38 К. Учитывая, что процесс кристаллизации может носить в определенной степени случайный характер, при моделировании системы из 3999 частиц при каждой температуре проводили серию МД-прогонов и определяли долю прогонов, при которых наступала кристаллизация всего объема модели. Однако оказалось, что система ведет себя единообразно, и, если в каком-то случае кристаллизация осуществлялась, то и в остальных прогонах серии происходило то же самое.

Кристаллизация при 50 К. При этой температуре происходит спонтанная кристаллизация моделей в отсутствие кристаллической затравки по истечении ~360000 МД-шагов по времени в случае модели размером 3999 частиц и 450000 шагов в случае модели размером 16384 частиц. Максимальное значение модуля $S(\mathbf{q})$ получено равным 0.846 в направлении (13, 8, 8) в первом случае и 0.142 в направлении (20, 17, 16) во втором.

Кристаллизация при 87, 85, 83, 80, 75, 70, 65 и 60 К. В этих случаях (т.е. при переохлаждении на 1, 3, 5, 8, 13, 18 и 23 К) проводили серию МД-прогонов при каждой температуре, начиная от различных начальных состояний модели жидкости. Результат зависел от размеров кристаллического зародыша. В табл. 4 приведены результаты независимых МД-прогонов (при различных исходных состояниях модели жидкости с $N = 3999$). Через N_1 обозначено число узлов решетки в объеме кристаллического зародыша, n – число повторных МД-опытов. Обозначение “сфера” относится к затравкам, имеющим форму куба со срезанными вершинами, вписанного в сферу. Величина d – длина ребра кубической части затравки.

Из табл. 4 видно, что при каждой температуре имеется довольно четкая граница между размерами зародыша, при которых наступает кристаллизация, и теми размерами, при которых она не идет. Примем, что “критическим” является минимальный размер, при котором кристаллизация наступает. Для зародыша типа “сфера” этот размер немного больше, чем для кубического. Точный критический размер d_c определить нельзя, поскольку число частиц в зародыше меняется с увеличением его линейного размера d довольно крупными скачками.

Таблица 4. Кристаллизация в присутствии затравок различной формы

Форма	N_1	$d, \text{Å}$	Кристаллизация
$T = 80 \text{ К}$			
Куб*	153	16.62	–
	323	22.16	–
	467	27.70	+
	805	33.24	+
	997	38.78	+
Сфера	381	31.05	–
	411	32.32	–
	459	33.24	+
$T = 83 \text{ К}$			
Куб	323	22.24	+
	467	27.80	+
	805	33.36	+
Сфера	411	32.42	–
	459	33.36	+
	531	34.28	+
$T = 85 \text{ К}$			
Куб*	467	27.86	–
	805	33.42	+
	997	38.99	+
Сфера	459	33.44	–
	531	34.34	+
	555	35.24	+
	603	36.10	+
$T = 87 \text{ К}$			
Куб	467	27.96	–
	805	33.54	+
Сфера	459	33.54	–
	531	34.46	+

* $n = 10$, в остальных случаях $n = 3$.

МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Из данных табл. 4 следует, что величина d_c довольно слабо зависит от величины переохлаждения. Например, при 70 К размер кубического зародыша находится в интервале $27.40 \text{ Å} < d_c < 32.88 \text{ Å}$, а при 80 К в интервале $55.70 \text{ Å} < d_c < 61.27 \text{ Å}$. Однако формула (2) предсказывает изменение линейных размеров более чем в 2 раза при увеличении переохлаждения от 8 до 18 К. Следовательно, в наших условиях выражения (1) и (2) не выполня-

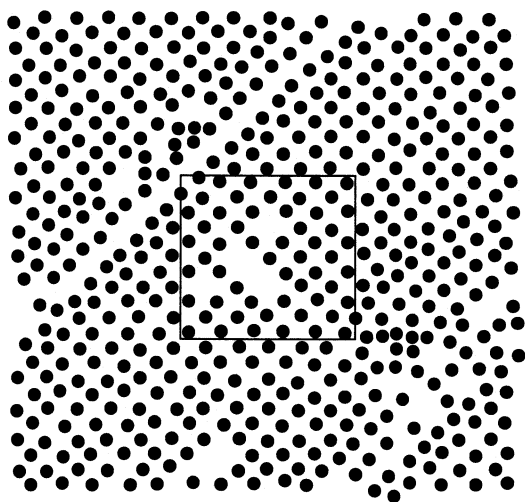


Рис. 1. Расположение атомов в плоскости, проходящей через центр зародыша перпендикулярно к его оси (100), после завершения кристаллизации. Размер модели 16384 частицы, размер зародыша 467 частиц, температура 65 К. Область исходного зародыша выделена квадратом.

ются. Причина заключается в том, что рост зародыша при кристаллизации происходит не равномерно и может начинаться на какой-нибудь одной из граней зародыша, либо идти на разных гранях с разными скоростями. Возможны также варианты роста с изменением формы зародыша.

За динамикой кристаллизации можно наблюдать не только по косвенным признакам или структурному фактору, но и визуально, получая графическое изображение последовательных конфигураций системы или ее части. Сохраняя данные о положении частиц после каждого МД-прогона, можно проследить за ходом кристаллизации во времени. Просмотр большого количества состояний системы показывает, что в разных случаях механизм кристаллизации не одинаков. Здесь главную роль играет форма растущей части зародыша. Наблюдались следующие варианты роста:

1) на квадратной грани кубического зародыша образуется новый атомный слой; в этом направлении увеличивается длина ребра зародыша, и он становится прямоугольным параллелепипедом;

2) на квадратной грани кубического зародыша наращивается октаэдрическое утолщение в виде четырехгранной пирамиды (иногда усеченной), высота которой постепенно увеличивается;

3) если высоты этих пирамид на двух соседних гранях кубического зародыша становятся равными половине длины ребра куба, то соответствующая пара боковых (октаэдрических) граней пирамид образует плоскую грань зародыша ромбической формы, которая может стать новой плоскостью роста.

В различных моделях рост начинался как от центров граней, так и от краев. На разных гранях скорость кристаллизации могла существенно различаться в зависимости от размеров этой грани. Так, система размером 16384 частиц при 80 К полностью кристаллизуется при размере зародыша $N_1 = 1791$, а при $N_1 = 1551$ происходит только рост полуоктаэдрических “шапок” на квадратных гранях зародыша. При 65 К та же система кристаллизуется следующим образом (см. рис. 1). В начале в течение ~60 прогонов (3000 шагов по времени каждый) на всех квадратных гранях зародыша образуются полуоктаэдрические шапки, сечения которых видны на распечатках координат атомов центрального плоского слоя зародыша, параллельного его оси. Затем на протяжении ~30 прогонов рост кристалла не идет, но происходит упорядочение структуры, и в результате растут модули структурных факторов. После этого снова начинается кристаллизация, которая идет теперь плоским фронтом по двум вновь образовавшимся противоположным октаэдрическим плоскостям. На это требуется еще ~20 прогонов. В результате система кристаллизуется полностью, после чего снова начинается этап дополнительного упорядочения с соответствующим ростом структурного фактора.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Выше был рассмотрен случай, когда зародыш имеет сферическую форму и кристаллизуется равномерно во всех направлениях (“первый способ кристаллизации”). Теперь перейдем к случаю, когда рост кубического зародыша происходит линейно, в направлении одной из осей куба (“второй способ кристаллизации”). При этом куб превращается в прямоугольный параллелепипед со сторонами d , d и l . При изменении длины параллелепипеда на δl его энергия Гиббса изменяется на

$$\delta G = 4\sigma d\delta l - d^2\delta l \frac{\Delta H_{пл}}{VT_{пл}}(T_{пл} - T). \quad (7)$$

Отсюда видно, что существует такой критический размер куба

$$d_c = 4\sigma VT_{пл} / \Delta H_{пл}(T_{пл} - T), \quad (8)$$

что если $d < d_c$, то рост кристалла невыгоден, а при $d > d_c$ должен идти самопроизвольно. И здесь критический размер обратно пропорционален величине переохлаждения.

Третий способ роста кубического зародыша заключается в том, что на квадратной грани начинается рост четырехгранной пирамиды – “октаэдрической шапки”. Если обозначить через h высоту

вершины пирамиды над квадратной гранью, то

$$\Delta G = 2\sigma d(h^2 + d^2/4)^{1/2} - \sigma d^2 - \frac{1}{3}hd^2 \frac{\Delta H_{пл}}{VT_{пл}}(T_{пл} - T). \quad (9)$$

В этом случае рост октаэдрических граней в направлениях типа (100) должен начинаться всегда, но далее он либо заканчивается при определенном значении высоты h , либо продолжается неограниченно, если $d > d_c$, где

$$d_c = 6\sigma VT_{пл}/\Delta H_{пл}(T_{пл} - T). \quad (10)$$

Возможен и такой вариант кристаллизации, когда при значении $h = d/2$ октаэдрические грани, образовавшиеся на всех шести гранях куба, образуют ромбический додекаэдр, на гранях которого может продолжаться рост зародыша уже в направлениях (110). Зародыш в форме ромбического додекаэдра будет иметь критический размер, если производная $\partial\Delta G/\partial h = 0$ именно при $h = d/2$. В этом случае критический размер зародыша d_c определяется выражением:

$$d_c = 3\sqrt{2}\sigma VT_{пл}/\Delta H_{пл}(T_{пл} - T) \quad (11)$$

и также обратно пропорционален величине переохлаждения. Как видим, формулы (2), (8), (10) и (11) аналогичны и отличаются только коэффициентом в числителе (4, $3\sqrt{2}$ или 6).

ОЦЕНКА МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Итак, для оценки величины межфазного натяжения по нашим данным следует знать, по какому варианту идет кристаллизация. Варианты роста зародыша в каждом случае индивидуальны, и довольно трудно установить, как идет кристаллизация системы, поскольку визуальное наблюдение за процессом при большом числе опытов технически затруднительно. Однако можно проследить, как в среднем зависит характер кристаллизации от величины переохлаждения и какую из формул (2), (8), (10), (11) следует использовать. Наши опыты показывают, что при больших переохлаждениях (на ≥ 18 К) кристаллизация идет преимущественно по октаэдрическому типу. При этом увеличивается количество дефектов полученной кристаллической структуры, особенно на начальных этапах затвердевания. В этом случае следует применять формулу (10).

Критические размеры зародышей для различных случаев приведены в табл. 5. По нашим данным можно оценить величину межфазного натяжения, принимая для кубических зародышей следующие параметры: $V = 28.5$ см³/моль, $T_{пл} = 88.3 \pm 0.2$ К, $\Delta H_{пл} = 1126$ Дж/моль. Например, при 70 К

Таблица 5. Зависимость поверхностного натяжения (σ_i , мДж/м²) от условий кристаллизации

T, К	d_c , Å	L, Å	σ_1	σ_2
N = 32000				
85	77.98	117.64	1.87	2.24
85	83.55	117.64	2.00	2.40
80	55.40	116.23	3.34	4.01
80	60.94	116.23	3.67	4.41
75	44.08	115.22	4.33	4.33
75	38.57	115.22	3.79	3.79
N = 16384				
85	55.70	93.85	1.36	2.04
85	61.27	93.85	1.50	2.25
80	44.08	92.99	2.69	4.03
80	49.59	92.99	3.03	4.54
75	33.06	92.14	3.29	3.95
75	38.57	92.14	3.84	4.61
70	27.40	91.42	3.83	3.83
70	32.88	91.42	4.59	4.59
65	21.84	90.76	3.96	3.96
65	27.30	90.76	4.95	4.95
60	21.76	90.07	4.90	4.90
60	16.32	90.07	3.67	3.67
N = 3999				
87	27.95	58.88	0.29	0.43
87	33.54	58.88	0.34	0.52
85	27.85	58.65	0.67	1.01
85	33.42	58.65	0.81	1.21
83	22.24	58.43	0.86	1.28
83	27.80	58.43	1.07	1.61
80	22.16	58.12	1.34	2.01
80	27.70	58.12	1.68	2.51
75	22.04	57.62	2.17	3.26
75	27.55	57.62	2.72	4.07
70	21.92	57.13	3.04	4.56
70	16.44	57.13	2.28	3.42

Примечание. Значение σ_1 определено по формуле (10), σ_2 – с учетом типа кристаллизации.

значение $d_c = 27.40$ Å, и по уравнению (10) находим $\sigma = 3.83$ мДж/м². Эта величина имеет разумный порядок, так как поверхностное натяжение на границе жидкий аргон – пар ~ 10 мДж/м² [17].

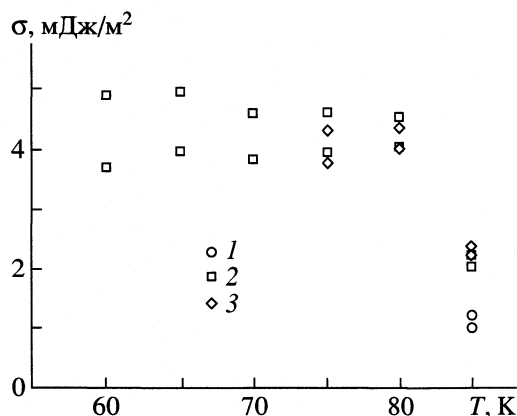


Рис. 2. Избыточная межфазная энергия Гиббса для 3999 (1), 16384 (2) и 32000 частиц (3). Данные при 85 К неточны вследствие влияния стратификации (см. текст).

Расчетные значения межфазной избыточной энергии Гиббса показаны на рис. 2. В интервале 60–70 К величина σ слабо увеличивается при понижении температуры. При меньших переохлаждениях чаще всего реализуется кристаллизация по второму способу. Например, как упоминалось выше, в системе из 16384 частиц при 80 К кристаллизация по третьему типу только начинается, но дальше не идет. Поэтому значения σ при $T > 70$ К следует рассчитывать по формуле (8). Соответствующие данные также показаны на рис. 2. Возможно, при очень малых переохлаждениях рост зародыша происходит равномерно во всех направлениях, и здесь следует применять формулу (2).

Как упоминалось выше, затравка создает вокруг себя поле, приводящее к стратификации структуры жидкой фазы и благоприятствующее кристаллизации в пространстве между затравкой и ее образами в кубах, соседних с основным кубом метода МД. При малых переохлаждениях приходится применять большие затравки, в результате чего расстояние между ними оказывается недостаточно большим. Это усиливает влияние стратификации на процесс кристаллизации и не дает возможности правильно определить критический размер зародыша. Визуальное наблюдение показывает, что в системе из 3999 частиц можно корректно определить этот размер лишь при переохлаждении более 15 К, а в больших системах – более 5 К. Этот эффект можно видеть на рис. 2 для 85 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом методом МД исследован механизм кристаллизации моделей жидкого аргона при различных формах и размерах кристаллического зародыша с ГЦК-решеткой, а также при разных величинах переохлаждения. Обнаружено,

что в данном состоянии кристаллизация не идет при размерах зародыша меньше некоторого критического. Рассчитаны критические размеры зародыша при различных условиях.

Обнаружено, что вблизи поверхности зародыша под действием силового поля кристалла возникает слоистая стратификация жидкости, причем область стратификации распространяется внутрь жидкой области модели на несколько межатомных расстояний. При сравнительно небольших размерах модели область стратификации может распространяться на все расстояние между поверхностями зародыша и его образов в соседних кубах метода МД. В этом случае процесс кристаллизации облегчается, и она начинается при меньших размерах зародыша. Поэтому наиболее точные результаты получены на больших моделях, состоящих из ~32000 атомов в основном кубе.

Форма фронта кристаллизации зависела от условий эксперимента и от случайного стечения обстоятельств вблизи от поверхности зародыша. При меньших величинах переохлаждения достаточно часто встречался плоско-параллельный рост квадратных граней с превращением кубического зародыша в параллелепипед. В дальнейшем мог начаться рост образовавшейся прямоугольной грани в боковом направлении и т.д. При этом осуществлялся дендритный механизм роста кристаллической фазы. При больших величинах переохлаждения преимущественно наблюдался “октаэдрический” рост, при котором на квадратной грани возникала октаэдрическая шапка с постепенно увеличивающейся высотой. При высоте шапки, равной половине ребра куба, две соседние грани ближайших октаэдрических шапок образовывали ромбическую грань большего размера, которая могла продолжать рост в новом направлении.

Для различных вариантов роста кристаллической затравки термодинамическим методом получены размеры критических зародышей. По формулам термодинамической теории кристаллизации удалось оценить величину межфазного натяжения на границе кристалл–жидкость. При 80 К оно равно 4.5 мДж/м² и немного увеличивается с ростом переохлаждения жидкости. Межфазное натяжение составляет ~35% от величины поверхностного натяжения на границе жидкость–пар. Для аргона – жидкости с низкой критической температурой (150.8 К) – такое довольно большое отношение представляется разумным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alder B.J., Wainwright T.E. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 359.
2. Tanemura M., Hiwatari Y., Matsuda H. et al. // Progr. Theor. Phys. 1974. V. 52. № 1. P. 1105.
3. Tanemura M., Hiwatari Y., Matsuda H. et al. // Ibid. 1977. V. 58. № 1. P. 1079.

4. *Tanemura M., Hiwatari Y., Matsuda H. et al.* // *Ibid.* 1978. V. 59. № 1. P. 323.
5. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 9. P. 3699.
6. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // *Ibid.* 1977. V. 66. № 7. P. 3070.
7. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // *Ibid.* 1978. V. 68. № 8. P. 3837.
8. *Hsu C.S., Rahman A.* // *Ibid.* 1979. V. 70. № 11. P. 5234.
9. *Hsu C.S., Rahman A.* // *Ibid.* 1979. V. 71. № 12. P. 4974.
10. *Barnett R.N., Landman U.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 3226.
11. *Ercolessi F., Iarlori S., Tomagnini O. et al.* // *Surf. Sci.* 1991. V. 251/252. P. 645.
12. *Stoltze P., Norskov J.K., Landman U.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 440.
13. *Landa A., Wynblatt P., Hakkinen H. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 10972.
14. *Мелвин-Хьюз Э.А.* *Физическая химия.* Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
15. *Verlet L.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. № 1. P. 98.
16. *Clarke H.J.R.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. № 10. P. 1371.
17. *Химическая энциклопедия.* Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.26:543.422.5'6:546.15:547.833.4'5.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИИОДБРОМИДОВ
N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОХИНОЛИНИЯ© 2004 г. Е. О. Лыкова*, М. С. Черновьянц*, О. Н. Кажева**,
А. Н. Чехлов**, О. А. Дьяченко***Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: chernov@chimfak.rsu.ru**Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области
Поступила в редакцию 30.10.2003 г.

Синтезированы диодбромиды N-пропилизохинолиния (I, I') и 1-амино-N-n-хлорбензилизохинолиния (II). Оценено влияние особенностей строения катиона на устойчивость иодогалогенидов в хлороформном растворе. Методом рентгеноструктурного анализа доказан различный состав кристаллов I и I', полученных заменой хлороформа диэтиловым эфиром – состав $C_{12}H_{14}Br_{0.40}I_{2.60}N$ (I') и хлороформа петролевым эфиром ($C_{12}H_{14}BrI_2N$ (I)). Установлено, что кристаллическая структура I образует вдоль оси *c* два ряда катионных стопок, разделенных двумя рядами анионов I_2Br^- . По данным РСА позиция центрального атома иода в анионе I_2Br^- охарактеризована заселенностью 1.0, в крайних позициях обнаружены атомы иода и брома с одинаковой заселенностью 0.5. Исследована кинетика реакции диспропорционирования I и II в иодкоординирующих растворителях (CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3CN , $C_2H_5OC_2H_5$).

В современной научной периодике структурным особенностям и термодинамической устойчивости интергалогенидов N-, P-содержащих органических катионов уделяется значительное внимание [1–4]. Известно, что природа катиона и аниона и условия получения (растворитель, температура) иодогалогенидов органических катионов влияет на состав и кристаллическую структуру этих соединений [5]. В [6] на основании данных рентгеноструктурных исследований полигалогенидов пиридиниевых катионов и их конденсированных аналогов сделан вывод о связи между природой катиона и геометрией аниона. Следствием влияния растворителя на процессы кристаллизации иодогалогенидов органических P-содержащих катионов является полиморфизм – явление исключительной значимости [7, 8] и перспективных возможностей применения [9].

Для проведения направленного синтеза ряда диодбромидов изохинолиния необходимо учитывать влияние таких факторов как тонкая структура катиона, природа аниона и используемых растворителей на состав и устойчивость соединений в растворах и кристаллическом состоянии. Использование иодкоординирующих растворителей для получения кристаллов иодогалогенидов органических катионов может в случае несимметричных анионов (I_2Br^- , I_2Cl^-) сопровождаться реакцией диспропорционирования и приводить к получению соединений, различных по составу. Процесс диспропорционирования иодогалогенидов включает следующие стадии: разрыв связи $Br(Cl)\cdots I$ в комплексе и превращение молекулярного иода в

триодид-анион через предварительное образование растворителем (S) молекулярного комплекса $S \cdot I_2$ [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для идентификации диодбромидов I, II спектры ЯМР 1H субстанций в $CDCl_3$ (I) и $DMCO + CCl_4$ (II) регистрировали на спектрометре DPX-250 фирмы “Bruker”.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соли диодбромид N-пропилизохинолиния (I) проводили при 293 К на дифрактометре CAD-4, (λ -Cu, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование). Основные кристаллографические данные $C_{12}H_{14}BrI_2N$, $M = 505.95$, триклинный, пространственная группа *P*-1, $a = 7.248(2)$, $b = 9.732(6)$, $c = 11.221(7)$ Å, $\alpha = 92.57(5)$, $\beta = 101.84(5)$, $\gamma = 94.58(5)$ град, $U = 770.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{выч}} = 2.18$ г/см³. Измерено 2336 отражений, в том числе 2133 независимых, из них 1756 отражений с $[F_0 > 4\sigma(F_0)]$, $(2\theta)_{\text{max}} = 119.86^\circ$; число независимых параметров в уточнении – 147, интенсивность $I > 2\sigma$; $0 \leq h \leq 8$, $-10 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$; R-фактор 0.102. Кристаллическую структуру I определяли прямыми методами и последующими фурье-синтезами по программе SHELXS-97 [11]. Структуру уточняли по МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по SHELXL-97 [12]. Поглощение учитывали по программе DIFABS.

Электронные спектры хлороформных растворов систем $KtBr-I_2$ записывали на регистрирующем спектрофотометре Specord UV-VIS в кюветках с $l = 1.0$ см (в области $50000-30000$ cm^{-1}) и $l = 5.0$ см (в области $30000-140000$ cm^{-1}). В качестве исходных растворов использовали 1×10^{-3} М растворы бромидов N-пропилизохинолиния и 1-амино-N-*n*-хлорбензилизохинолиния в хлороформе и 1×10^{-3} М раствор иода (очищенного сублимацией) в хлороформе. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных. При постоянной концентрации органического галогенида в хлороформном растворе изменяли концентрацию элементарного иода от недостатка до тройного избытка.

Спектры поглощения растворов соединений I, II в системах с соотношением $CHCl_3 : CH_3CN$ ($CH_3OH, C_2H_5OH, C_2H_5OC_2H_5$) от 9 : 1 до 1 : 9 записывали на регистрирующем спектрофотометре "Specord UV VIS" в области $30000-140000$ cm^{-1} . Константы скорости реакции диспропорционирования первого порядка определяли для растворов с концентрацией 4×10^{-5} и 2×10^{-5} М. Оптическую плотность растворов с соотношением $CHCl_3$: иодкоординирующий растворитель, равным 1 : 9, измеряли через каждые 2 мин до достижения максимальной оптической плотности при 27250 cm^{-1} (367 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения дииодбромида N-пропилизохинолиния смешивали равные объемы хлороформных растворов бромида N-пропилизохинолиния (252 мг, 1.0 ммоль) и молекулярного иода (254 мг, 1.0 ммоль) с последующим медленным удалением растворителя (в течение 4–5 сут при $\sim 20^\circ C$). Для оценки влияния растворителя (иодкоординирующего и инертного по отношению к иоду) на состав формирующихся кристаллов. Кристаллические формы дииодбромида (I', I) для PCA получали традиционным методом медленного насыщения хлороформного раствора дииодбромида парами: диэтилового (I') и петролейного эфира (I). Сформировавшиеся кристаллы после достижения равновесия в замкнутой системе отделяли от маточного раствора декантацией. По данным PCA состав I' соответствует формуле $C_{12}H_{14}Br_{0.40}I_{2.60}N$, увеличение содержания иода сверх стехиометрического связано с диспропорционированием дииодбромида под действием иодкоординирующего растворителя, генерирующего трийодид-анион, который замещает часть дииодбромида в растущих кристаллах. Соединение I, состав кристаллов которого соответствует формуле $C_{12}H_{14}BrI_2N$, исполь-

зовали для дальнейших исследований. Спектр ПМР¹ соединения I в $CDCl_3$:

алифатические протоны – т. 1.07 м.д. (3H, $\underline{CH_3}CH_2CH_2N$), ск. 2.20 м.д. (2H, $CH_3\underline{CH_2}CH_2N$), т. 4.85 м.д. (2H, $CH_3CH_2\underline{CH_2}N$);

ароматические – с. 8.03 м.д. (1H), т. 8.20 м.д. (2H), д. 8.46 м.д. (2H), д. 8.62 м.д. (1H), с. 9.96 м.д. (1H).

О комплексобразовании в анионной составляющей соединения I и уменьшении поляризуемого действия аниона на катион можно судить по смещению сигнала протона в положении 1 гетерокатиона интергалогенида на 1.04 м.д. в область сильного поля по сравнению с его положением в спектре бромида (с. 11.00 м.д. (1H)). Смещение сигналов остальных ароматических протонов в область сильного поля, связанное с комплексобразованием, не превышает 0.3 м.д.

Соединение II получено иодированием бромида 1-амино-N-*n*-хлорбензилизохинолиния (301 мг, 0.78 ммоль) эквимольным количеством иода (198 мг, 0.78 ммоль). Для идентификации II регистрировался ПМР спектр соединения в $DMCO + CCl_4$:

алифатические – с. 5.60 м.д. (CH_2);

ароматические – м. 7.35 м.д. (5H), м. 7.8 м.д. (1H), м. 7.95 м.д. (3H), д. 8.65 м.д. (1H);

NH_2 - ш.с. 9.35 м.д. (2H).

Об образовании малоустойчивого интергалогенида II свидетельствует незначительное смещение сигнала протонов аминогруппы в область сильного поля на 0.1 м.д. по отношению к его положению в спектре галогенида; смещение сигналов ароматических протонов не превышает 0.05 м.д.

В настоящей работе исследовано влияние тонкой структуры гетероароматического катиона на стабильность гипервалентного аниона к распаду с выделением элементарного иода. Предварительно [13] выполнен квантово-химический анализ влияния π -сопряженных катионов на устойчивость дииодгалогенид анионов.

Для количественной оценки устойчивости соединений в растворах спектрофотометрическим методом исследовано равновесие в системе: органический бромид – молекулярный иод в хлороформе. Определение количества молекул иода, координируемых бромидами N-пропилизохинолиния и 1-амино-N-*n*-хлорбензилизохинолиния, выполнено с использованием функции среднеиодного числа \bar{n}_{I_2} , описанной ранее [14]:

$$\bar{n}_{I_2} = (c_{I_2} - [I_2]) / c_{KtBr}, \quad (1)$$

где c_{KtBr} и c_{I_2} – аналитические концентрации органического бромида и молекулярного иода; $[I_2]$ – равновесная концентрация иода, которая рассчитывалась по значению оптической плотности в

¹ Обозначения мультиплетности сигнала: т. – триплет, ск. – секстет, с. – синглет, д. – дуплет, м. – мультиплет, ш.с. – широкий сигнал.

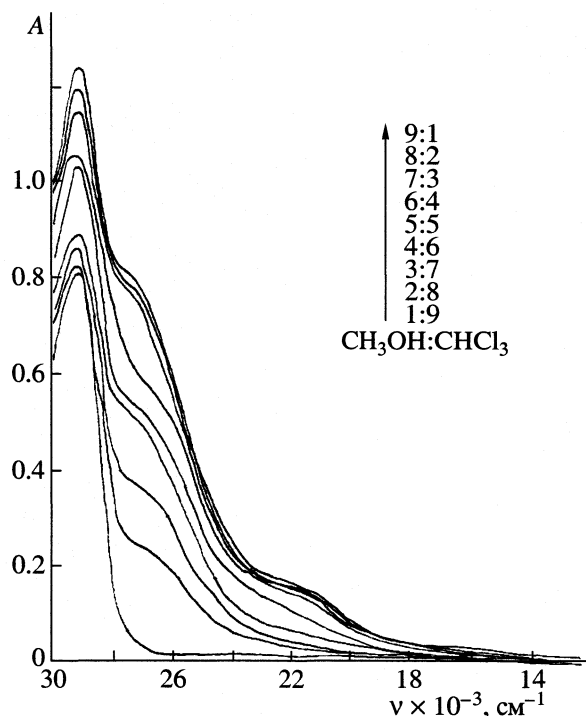


Рис. 1. ЭСП растворов соединения I (4×10^{-5} M) в смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CHCl}_3$.

максимуме полосы поглощения свободного иода по уравнению: $[I_2] = A/\epsilon_{I_2}l$.

Константу устойчивости β ($0 < \bar{n}_{I_2} < 1$) рассчитывали по формуле:

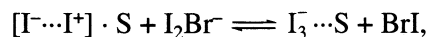
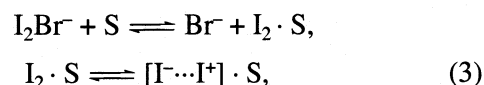
$$\bar{n}_{I_2}/(1 - \bar{n}_{I_2}) = \beta_1[I_2]. \quad (2)$$

Для каждой равновесной концентрации иода определяли соответствующее значение функции \bar{n}_{I_2} по уравнению (1). Значения констант устойчивос-

ти рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению (2): $\lg \beta = 4.34$ (I) и 3.50 (II).

Известно, что усиление липофильных свойств, связанное с введением алкильных или арилалкильных заместителей, повышает устойчивость иодгалогенидов четвертичных аммониевых катионов [15]. Электронодонорные свойства аминогруппы, расположенной рядом с четвертичным атомом азота, не только нивелируют этот эффект, но и приводят к уменьшению стабильности дииодбромидов.

Спектральные изменения, наблюдаемые в системе хлороформ–иодкоординирующий растворитель, связаны с диспропорционированием молекулы иода в составе аниона под влиянием растворителя, образующего σ -комплексы с элементарным иодом [10, 16, 17]:



где S – метанол, этанол, ацетонитрил, диэтиловый эфир.

Для установления влияния растворителя на процесс диспропорционирования органических дииодбромидов регистрировались ЭСП растворов соединений I, II в системах с различным соотношением хлороформ – иодкоординирующий растворитель (метанол, этанол, ацетонитрил, диэтиловый эфир). Электронные спектры поглощения растворов соединения I в смеси хлороформ–метанол представлены на рис. 1. При увеличении содержания метанола (от 20 до 90 об. %) появляются полосы поглощения молекулярного комплекса иода со спиртом в области 460 нм [16] и трииодид-иона в области 367 нм [17]. Для системы хлороформ–этанол (диэтиловый эфир, ацетонитрил) характер измене-

Таблица 1. Константы скорости реакции диспропорционирования ($k \times 10^2$, мин^{-1}) органических иодгалогенидов I, II в метаноле, этаноле, ацетонитриле и диэтиловом эфире (в скобках – значения ρ)

$c \times 10^5$, M	Метанол	Этанол	Ацетонитрил	Диэтиловый эфир
соединение I				
2	0.99 ± 0.06 (0.987)	6.10 ± 0.15 (0.989)	1.21 ± 0.06 (0.988)	2.97 ± 0.16 (0.980)
4	0.85 ± 0.14 (0.984)	6.53 ± 0.19 (0.969)	1.48 ± 0.10 (0.973)	2.93 ± 0.12 (0.988)
соединение II				
2	1.77 ± 0.13 (0.989)	0.54 ± 0.04 (0.991)	0.45 ± 0.02 (0.995)	$k_1 = 0.53$ (0.988) $k_{-1} = 1.35$
4	1.40 ± 0.11 (0.984)	0.47 ± 0.03 (0.999)	0.48 ± 0.02 (0.994)	$k_1 = 0.41$ (0.985) $k_{-1} = 1.47$

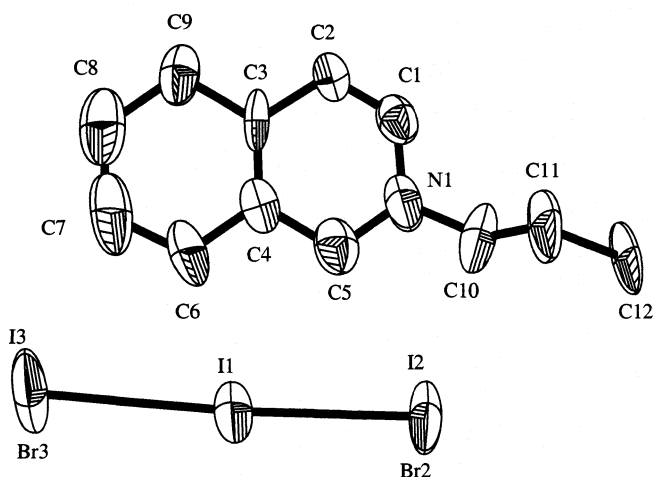


Рис. 2. Обозначения атомов в молекуле I.

ния ЭСП растворов исследуемых соединений при увеличении концентрации иодкоординирующего растворителя в смеси сохраняется.

Кинетика диспропорционирования изучена спектрофотометрическим методом. Константа скорости реакции диспропорционирования интергалогенид-иона первого порядка (k) рассчитывалась методом наименьших квадратов по формуле:

$$\ln \frac{(A_{lim} - A_0)}{(A_{lim} - A_i)} = kt,$$

где A_0 , A_i , A_{lim} – исходное, текущее и предельное значения оптической плотности при 367 нм, t – время, мин. Диспропорционирование соединения II в диэтиловом эфире описывается обратимой реакцией первого порядка, $k = k_1 + k_{-1}$, где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции.

Значения констант скорости реакций приведены в табл. 1.

Кристаллическая структура соединения I, согласно данным PCA, образована катионами $(C_9H_7N)C_3H_7^+$ и анионами I_2Br^- (рис. 2), образующими вдоль оси c структуру, в которой два ряда катионных стопок разделены двумя рядами анионов I_2Br^- (рис. 3). В стопках C_3H_7 -заместители в соседних катионах $(C_9H_7N)C_3H_7^+$ направлены в противоположные стороны, а сами бициклы $N1C1...C9$ имеют поперечный сдвиг относительно друг друга примерно на полширины бицикла (рис. 4). Межплоскостные расстояния между бициклами в стопках составляют 3.51 Å.

Выходы атомов углерода и азота из плоскости бицикла $N1C1...C9$ равны -0.006 (N1), 0.048 (C1), -0.033 (C2), -0.010 (C3), -0.007 (C4), -0.005 (C5), 0.012 (C6), -0.03 (C7), 0.057 (C8), -0.025 (C9) Å. Двугранный угол между плоскостью бицикла $N1C1...C9$ и плоскостью заместителя $C10C11C12$ равен 104.1° . Торсионный угол $N1C10C11C12$ равен 174.0° .

В анионе I_2Br^- в молекуле I, так же как и в молекуле $(C_{24}H_{20}P)I_2Br$ [1], PCA в крайних позициях обнаружены атомы иода и брома с одинаковой заселенностью 0.5. При определении строения аниона I_2Br^- нам не удалось идентифицировать ожидаемую структуру в виде $I2-I1-Br1$. По данным PCA ожидаемой структуре соответствует только позиция центрального атома I1 с заселенностью 1.0. Что касается крайних позиций, то оказалось, что лучшее уточнение соответствует не формуле $I2-I1-Br1$, а формуле, допускающей суперпозицию концевых атомов иода и брома в отношении 1 : 1.

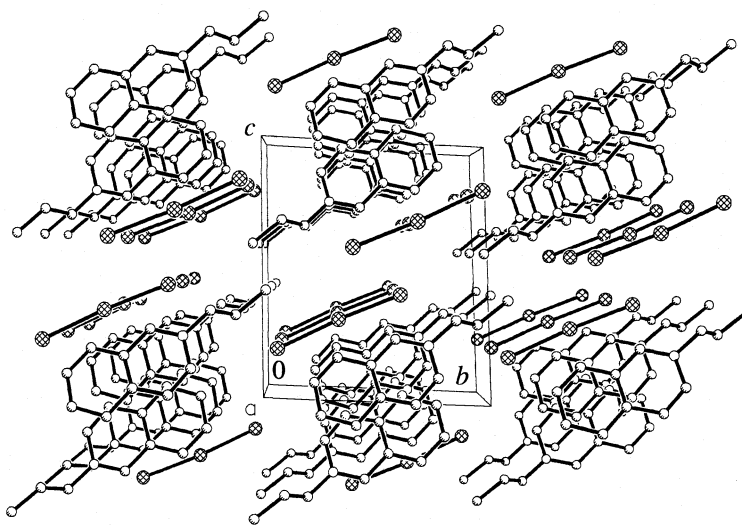


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры I.

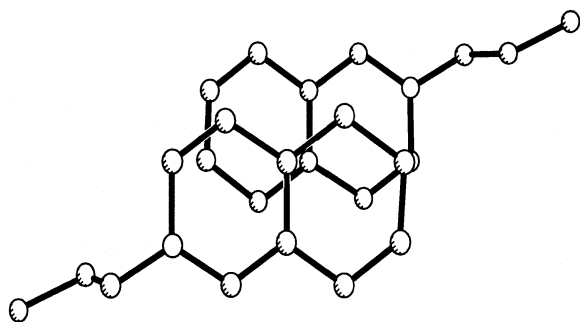


Рис. 4. Способ перекрытия катионов $(C_9H_7N)C_3H_7^+$ в стопке.

Таким образом, по данным РСА, анион I_2Br^- имеет структуру $I_{2,5}Br_{2,5}-I-I_{3,5}Br_{3,5}$, подобное строение аниона I_2Br^- отмечено нами ранее в молекуле $(C_{24}H_{20}P)I_2Br$ [1].

В анионе I_2Br^- соли I расстояния I–Br равны 2.820(2) и 2.822(2) Å, валентный угол I2(Br2)–I–

Таблица 2. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре диодобрида N-пропилизохинолина

Связь	d , Å	Угол	ω , град
I1–I2(Br2)	2.822(2)	I2(Br2)–I1–I3(Br3)	175.51(5)
I1–I3(Br3)	2.820(2)	C5–N1–C1	118.0(1)
N1–C5	1.37(2)	C1–N1–C10	125.1(1)
N1–C1	1.40(2)	C1–N1–C10	116.3(1)
N1–C10	1.44(2)	C2–C1–N1	122.1(1)
C1–C2	1.32(2)	C1–C2–C3	119.2(1)
C2–C3	1.47(2)	C4–C3–C9	121.7(1)
C3–C4	1.34(2)	C4–C3–C2	118.2(1)
C3–C9	1.45(2)	C9–C3–C2	120.0(1)
C4–C5	1.39(2)	C3–C4–C5	120.6(1)
C4–C6	1.43(2)	C3–C4–C6	120.1(1)
C6–C7	1.36(2)	C5–C4–C6	119.3(1)
C7–C8	1.34(3)	N1–C5–C4	121.5(1)
C8–C9	1.48(2)	C7–C6–C4	117.9(2)
C10–C11	1.56(2)	C8–C7–C6	125.9(2)
C11–C12	1.56(2)	C7–C8–C9	116.8(2)
		C3–C9–C8	110.5(1)
		N1–C10–C11	109.5(2)
		C12–C11–C10	

I3(Br3) равен 175.51(5) град. Длины связей и величины валентных углов представлены в табл. 2.

Авторы благодарят Т.А. Кузьменко и А.С. Марковника за предоставление исходного соединения для синтеза II.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32448а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др // Коорд. химия. В печати.
2. Hong Chow, Dean Ph. A.W., Craig D.C. et al. // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 704.
3. Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Черновьянц М.С. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 142
4. Wang., Yan-Qia // Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun. 1999. V. 55(a). P. 1503.
5. Landrum G. A., Goldberg N., Hoffmann R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 3605.
6. Gabes W., Stufkens D. J., Gerding H. // J. Mol. Struct. 1973. V. 17. P. 329.
7. Dunitz J.D., Bernstein J. // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. P. 193.
8. Bernstein J., Davey R.J., Henck J.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. B. 38. S. 3441.
9. Bingham A.L., Hughes D.S., Hursthouse M.B. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 603.
10. Черновьянц М.С., Симонян С.С., Лыкова Е.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1801.
11. Sheldrick G.M. // SHELXS 97, University of Gottingen, Germany.
12. Sheldrick G.M. // SHELXL 97, University of Gottingen, Germany.
13. Симонян С.С., Черновьянц М.С., Клецкий М.Е. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 866.
14. Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пыщев А.И., Шербаков И.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 822.
15. Гольева В.Е. // Дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1999. С. 67.
16. Подгорная Е.Б., Черновьянц М.С., Шербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 109.
17. Гольева В.Е., Черновьянц М.С., Пыщев А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1383.

УДК 539.19

АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА
[[AuPH₃]₆(N₂)]²⁺ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2004 г. Д. А. Пичугина***, А. Ф. Шестаков**, Н. Е. Кузьменко*

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

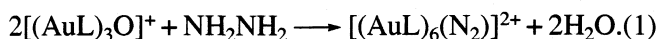
**Российская академия наук, Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области
E-mail: dashapi@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2003 г.

Реакции получения и разложения комплекса [[AuPH₃]₆(N₂)]²⁺ изучены двумя вариантами метода функционала плотности. Выяснено, что реакция получения его из димера катиона Несмеянова [[AuPH₃]₆O₂]²⁺ и гидразина сопровождается выигрышем в энергии 31.85 ккал/моль. Показано, что комплекс [[AuPH₃]₆(N₂)]²⁺ с термодинамической точки зрения является нестабильным по отношению к распаду на кластер [[AuPH₃]₆]²⁺ и азот. Сделано предположение о высоком активационном барьере, который обуславливает стабильность комплекса.

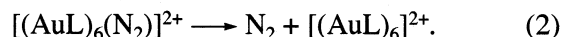
К настоящему времени известно большое количество полиядерных кластерных соединений золота [1–9], характерная особенность которых – нетипичное притяжение между ионами Au(I) с заполненной электронной оболочкой *d*¹⁰, так называемое ауофильное взаимодействие [10]. Оно является движущей силой объединения золотосодержащих молекул в единый кластер, в котором расстояние Au–Au из соседних фрагментов сопоставимо с расстоянием между атомами золота в самом фрагменте. Классический пример такого соединения – золотосодержащая соль оксония [[AuL]₃O]⁺ (L = PPh₃, PⁱPr₃, где Ph – фенил, ⁱPr – изопропил) – катион Несмеянова [2], которая по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) существует в виде димера [[AuL]₃O]₂²⁺.

Катион Несмеянова является хорошим аурирующим агентом, и на его основе синтезированы многочисленные кластерные соединения золота [11]. Так, при взаимодействии его с гидразином был получен необычный кластерный комплекс молекулярного азота [[AuL]₃NN(AuL)₃]²⁺ (L = PR₃) [5]:



Этот комплекс относится к немногочисленным и малоизученным полиядерным комплексам молекулы азота, которые реализуются в условиях многоцентрового связывания, когда каждый атом азота образует связи сразу с несколькими атомами металла, что обуславливает высокую термическую устойчивость комплекса [[AuL]₆(N₂)]²⁺ – при нагревании до 140°C он не разлагается с выделением молекулярного азота [5]. Однако неизвестно какой фактор – кинетический или термодинамический формирует эту стабильность.

В настоящей работе для выяснения причины стабильности кластерного комплекса [[AuL]₆(N₂)]²⁺ проведен квантово-химический расчет энергетики реакции получения (1) и возможной реакции его разложения с образованием молекулярного азота:



Ранее было показано [7, 12], что незамещенный фосфиновый лиганд PH₃ можно использовать в качестве модельного с целью снижения вычислительных затрат, возникающих в случае расчета реальных структур. В частности, катион [[AuL]₃O]⁺, его фрагмент [Au₃O]⁺, а также различные изомеры димера [[AuL]₆O₂]²⁺ при расчете моделировались структурами, в которых в качестве лиганда был PH₃ [7]. При расчете всех участников реакции (1) и (2) в качестве лиганда также использовался фосфин.

МЕТОД РАСЧЕТА

Одним из самых эффективных методов современной квантовой химии является метод функционала плотности (DFT – density functional theory), в основе которого лежит теорема Хоэнберга и Коуна [13]. При относительно небольших затратах вычислительного времени метод DFT как правило дает результаты, не уступающие по точности более длительным расчетам с учетом корреляционных эффектов по теории возмущения в том же базисе.

В настоящей работе использованы две программные реализации метода DFT – “Gaussian-98” [14] и “Природа” [15], которая в последнее время получает все большее распространение. В первом случае использовался метод DFT с трехпараметри-

Экспериментальные и рассчитанные характеристики: энергия связи некоторых золотосодержащих молекул и ионов, потенциал ионизации и сродство к электрону атома золота, частоты колебаний

Система	Эксперимент	Расчет			
		литературные данные	DFT/PBE/Природа	DFT/B3LYP/Gaussian-98	
Потенциал ионизации, эВ					
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$	9.3 [18]	–	9.45	9.42	
Сродство к электрону, эВ					
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^-$	2.2 [19]	–	2.16	2.17	
Энергия диссоциации, эВ, и межатомное расстояние (в скобках), Å					
Au_2	2.33 (2.47) [20]	2.67 (2.45) [21]	2.18 (2.55)	1.87 (2.57)	
AuH	3.36 (1.52) [20]	–	3.08 (1.55)	2.95 (1.52)	
AuO	2.33 (1.84) [20]	–	2.41 (1.90)	1.6 (1.95)	
AuCl	3.49 (1.52) [20]	(2.26) [22]	2.89 (2.27)	2.19 (2.37)	
AuC	≤ 3.89 (1.99) [20]	–	3.24 (1.89)	2.3 (1.93)	
AuCH_2^+	> 4.12 (1.89) [23]	3.35 (2.03) [24]	4.10 (1.90)	3.72 (1.92)	
AuH_4^-	(1.65) [25]	–	(1.66)	(1.67)	
Частоты колебаний, cm^{-1}					
AuCl_4^-	A_{1g}	347 [20]	305 [22]	310.7	284.3
	A_{2u}	–	126 [22]	123.1	115.2
	B_{1g}	171 [20]	281 [22]	142.9	127.9
	B_{2g}	324 [20]	152 [22]	287.5	270.4
	B_{2u}	–	71 [22]	71.2	67.1
	E_u	356 (2) [20]	326 (2) [22]	328.8 (2)	320.7 (2)
		173 (2) [20]	149 (2) [22]	143.8 (2)	129.2 (2)

Примечание. В [21] проведен квазирелятивистский расчет Douglas-Kroll CASPT2; в [22] межатомное расстояние рассчитано методом B3LYP aug-cc-PVDZ, частоты колебаний – B3LYP 6-31(d); в [24] использован метод GVB-RCI.

ческим гибридным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) и неэмпирический локальный функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) [16] – во втором случае.

Атом золота имеет достаточно большой заряд ядра, и поэтому релятивистские эффекты играют заметную роль [17]. В рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть наиболее важные скалярные релятивистские эффекты. С этой целью использованы базисы с псевдопотенциалами SBK и LANL2DZ.

Критерием правильности расчетов является удовлетворительное согласие полученных результатов с экспериментальными данными. Обычно энергетические характеристики в отличие от геометрических параметров более чувствительны к выбору метода расчета и менее точно воспроизводят экспериментальные значения. Поэтому для проверки адекватности выбранного теоретического подхода был проведен расчет различных характеристик малоатомных золотосодержащих молекул (таблица). Видно, что значения потенциала ионизации атома золота и его сродство к электрону,

рассчитанные как методом PBE/SBK, так и B3LYP/LANL2DZ, близки и достаточно хорошо описывают экспериментальные данные [18, 19]. В то же время данные PBE/SBK по энергии диссоциации лучше совпадают с экспериментальными значениями [20, 23, 25], чем данные B3LYP/LANL2DZ и результаты предыдущих расчетов [21, 22, 24]. Был также проведен расчет частот колебаний в гармоническом приближении для аниона AuCl_4^- . Из таблицы видно, что частоты, рассчитанные в обоих подходах, систематически меньше экспериментальных [22]. Среднее значение отношения теоретических величин к экспериментальным соответственно равно 0.875 и 0.816. Однако использование этих факторов как масштабирующих практически не меняет величину максимального абсолютного расхождения в обоих случаях. Таким образом, для выбранных случаев подход PBE/SBK дает несколько лучшие результаты, чем B3LYP/LANL2DZ. Это, скорее всего, обусловлено различием базисных наборов: SBK-базис для AuCl_4^- содержит 196 примитивных функций, а в LANL2DZ-92. Однако время расчета практически совпадает в двух подходах.

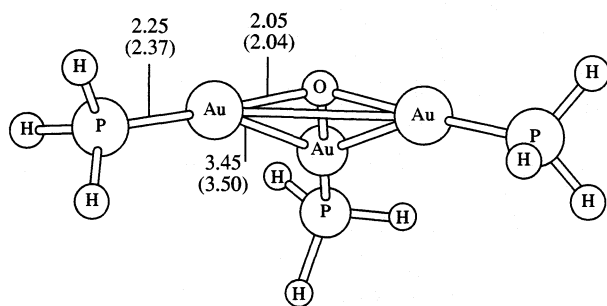
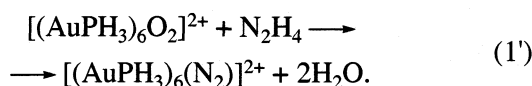


Рис. 1. Оптимизированная структура $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ и длины связей (Å), рассчитанные методом DFT/PBE; в круглых скобках – DTF/V3LYP.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование реакции получения $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$. Исследовали два возможных способа получения комплекса молекулярного азота с кластером золота $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ – из соли оксония $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ (реакция (1)) и димера этой соли $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$:



Расчет изменения энергии в реакции производили с использованием оптимизированных структур исходных веществ и продуктов реакции.

Оптимизированная структура соли оксония $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$, полученная методом PBE/SBK, приведена на рис. 1. Структура представляет собой

пирамиду, в вершине которой находится атом кислорода, а в основании – правильный треугольник из трех атомов золота с расстоянием Au–Au, равным 3.45 Å, что типично для аурофильных взаимодействий (3.0–3.5 Å) [10]. Полученная длина связи Au–O составляет 2.05 Å, рассчитанное значение энергии отрыва атома кислорода равно 95.4 ккал/моль. Расчет в варианте V3LYP/LANL2DZ дал близкие значения длин связей Au–Au (3.50 Å) и Au–O (2.04 Å) и энергию связи атома кислорода 75 ккал/моль.

Из экспериментальных наблюдений [2] было известно, что катион Несмеянова обычно существует в виде димера $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$. Теоретический анализ показал, что из нескольких возможных его конформаций наиболее устойчивый изомер отвечает конформации прямоугольного сопряжения пирамид $\text{O}(\text{Au}_3)$ [7]. Поэтому, рассматривалась только эта конфигурация димера. Полученные длины связей для $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ сопоставлены с экспериментальными на рис. 2. Видно достаточно хорошее соответствие теоретической и экспериментальной структуры. Это соответствие заметно улучшилось по сравнению с предыдущим расчетом [7], выполненным с помощью одной из ранних реализаций метода DFT, который дал Au–Au 2.88 Å, Au–O 2.02 Å, Au–P 2.17 Å, Au–Au 3.00 Å. Длина связи между атомами золота из соседних фрагментов составляет 3.33 Å и сопоставима с расстоянием между атомами золота внутри фрагмента – 3.30 Å.

Димеризация $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ в газовой фазе приводит к проигрышу 33 (SBK) и 36.9 ккал/моль

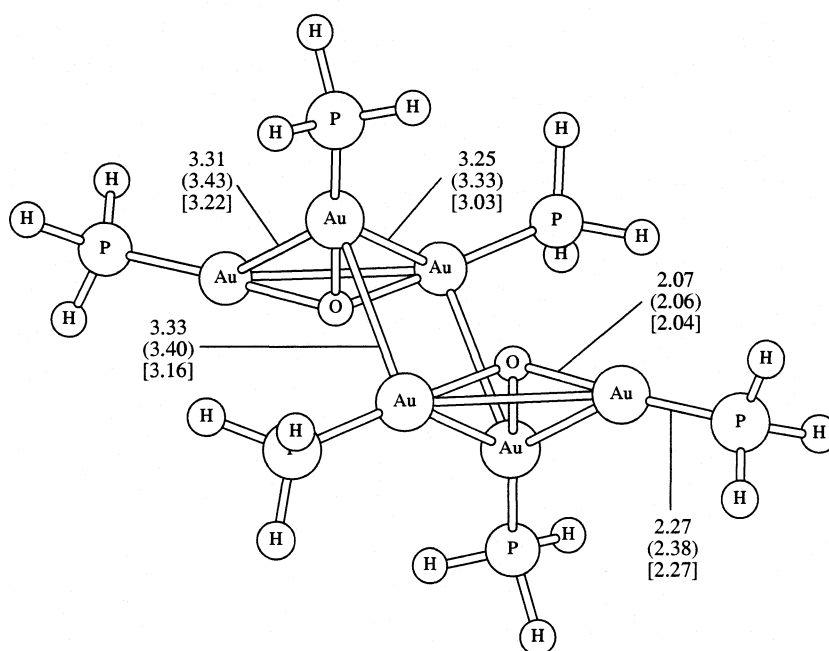


Рис. 2. Оптимизированная структура димера $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ и рассчитанные длины связей (Å) методом DFT/PBE (результаты DTF/V3LYP – в круглых скобках, экспериментальные значения [2] – в квадратных).

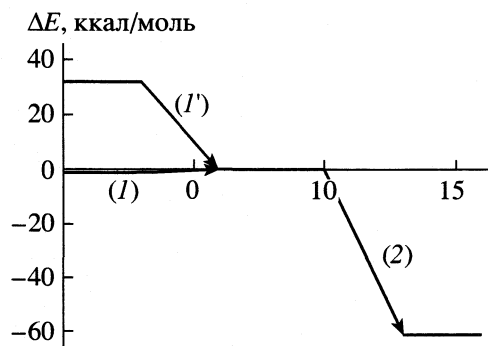


Рис. 3. Термодинамический анализ реакций получения комплекса $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ (реакции (1) и (1')) и его разложения (реакция (2)).

(LANL2DZ) (рис. 3), что, вероятно вызвано кулоновским отталкиванием катионов. Этот вывод нельзя распространять на растворы из-за наличия поляризационных эффектов сольватации, которые пропорциональны квадрату заряда частиц. Как показал теоретический анализ в [7], энергетические эффекты образования кристаллической решетки также приводят к термодинамической выгоды димеризации. На основании экспериментальных данных о существовании катиона Несмеянова в виде димеризованной структуры, расчет изменения энергии в реакции (1) проводился с димером как с исходным веществом. В этом случае заряд реагента не меняется в ходе реакции, что нивелирует вклад эффектов сольватации.

Оптимизация комплекса $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ (I) в обоих подходах дала близкую геометрию, хорошо согласующуюся с данными рентгено-структурного анализа $[(\text{AuPPh}_2^i\text{Pr})_6(\text{N}_2)]^{2+}$ [5] (рис. 4). Структура дикатиона представляет собой треугольную антипризму из шести атомов золота, на оси которой находятся два атома азота. Основания призмы – правильные треугольники с длиной связи Au–Au, равной 3.29 Å, причем кратчайшее расстояние между атомами золота из соседних треугольников имеет сопоставимую величину 3.25 Å. Длина связи N–N (1.52 Å) значительно больше, чем в молекуле азота (1.10 Å, расчет), и превышает значение, полученное для дипротонированного гидразина (1.45 Å).

Барьер внутреннего вращения в комплексе $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ невелик (0.5 ккал/моль), при этом расстояние между атомами золота из противоположных оснований призмы меняется от 3.25 до 3.70 Å. Для замещенных объемистых фосфиновых лигандов это вращение становится заторможенным вследствие появляющихся стерических препятствий.

Известно, что положительно заряженная группировка AuL^+ выступает в роли аналога протона [11] с тем отличием, что при наличии нескольких

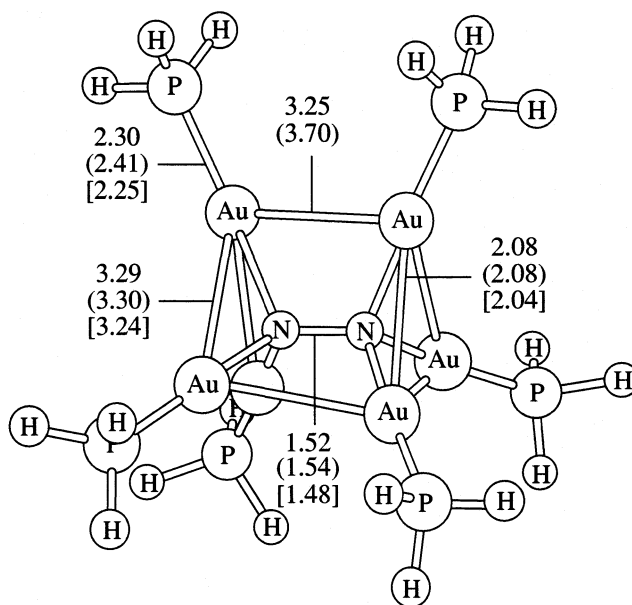


Рис. 4. Оптимизированная структура $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ комплекса и рассчитанные длины связей (Å) методом DFT/PBE (результаты DTF/B3LYP приведены в круглых скобках, экспериментальные значения [14] – в квадратных).

таких группировок возникают “ауروفилные взаимодействия”, стабилизирующие структуры с большим числом заместителей, чем это возможно в случае H^+ . Так, например, реализуется структура $[\text{N}(\text{AuL})_5]^{2+}$ [6]. Для комплекса I ауروفилные взаимодействия повышают энергию донорных орбиталей фрагментов $(\text{AuL})_3^+$, коррелирующих по симметрии с акцепторными π^* -орбиталями азота. Это приводит к более сильному переносу электронной плотности на молекулу азота по сравнению с $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ и более сильному разрыхлению связи N–N. В результате заселенность по Малликену N–N-связи в комплексе в LANL2DZ-базисе близка к нулю (для сравнения в $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ она равна 0.32). Однако при этом имеются положительные заселенности связей между атомами золота из разных Au_3 -треугольников. Заселенности связей Au–N равны 0.26, заряд на N в I составляет -0.76 за счет переноса электронной плотности 0.19e с каждого атома Au и 0.07e с каждого PH_3 -лиганда. В действительности этот заряд отражает суммарный эффект прямого и обратного переноса электронной плотности в результате донорно-акцепторных и дативных взаимодействий соответственно. Это видно хотя бы из сравнения с полученными данными для дианиона N_2^{2-} , в котором равновесное значение N–N-связи составляет всего 1.40 Å при ее заселенности 0.20.

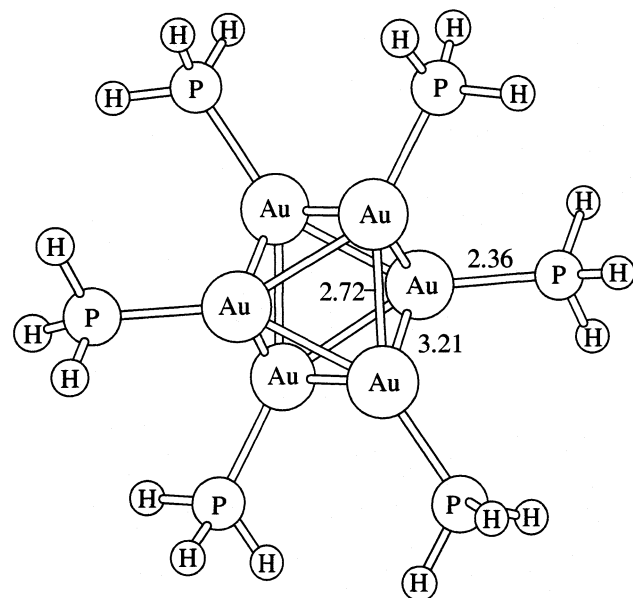
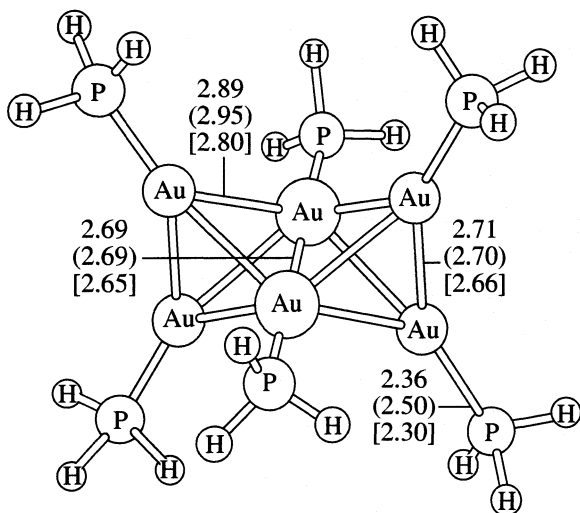


Рис. 5. Структуры изомеров $[(AuPH_3)_6]^{2+}$, полученные оптимизацией в вариантах DFT/PBE и DFT/B3LYP (круглые скобки) и экспериментальные данные [1], полученные для $[(AuPPh_3)_6]^{2+}$ (квадратные скобки).

Из сопоставления энергий рассчитанных исходных веществ и продуктов видно (рис. 3), что реакция получения комплекса из димера $[(AuPH_3)_3O]^{2+}$ проходит с выигрышем энергии 31.8 ккал/моль. Этот результат соответствует экспериментальному наблюдению образования комплекса в обычных условиях по реакции (1).

Моделирование реакции разложения $[(AuPH_3)_6(N_2)]^{2+}$. Для исследования природы устойчивости комплекса молекулярного азота с кластерным соединением золота было проведено квантово-химическое моделирование реакции

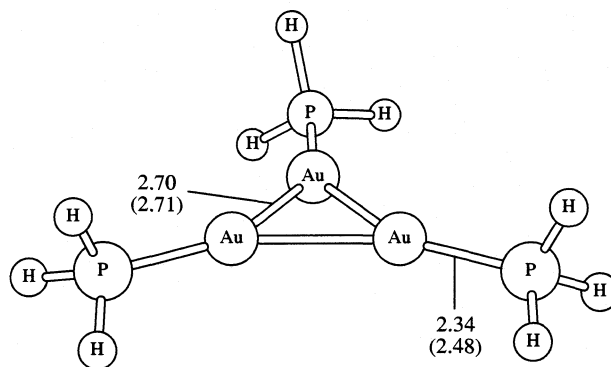
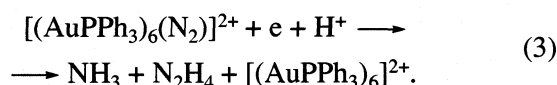


Рис. 6. Оптимизированная структура $[(AuPH_3)_3]^+$ и рассчитанные длины связей (Å) методом DFT/PBE (DFT/B3LYP – в круглых скобках).

его разложения. Как было известно из эксперимента [5], при восстановительном гидролизе комплекса (I) золотосодержащим продуктом в случае лиганда $L = PPh_3$ является кластер $[(AuPPh_3)_6]^{2+}$, а также образуется аммиак с выходом до 100%



В соответствии с этими результатами было рассмотрено два варианта разложения комплекса с образованием кластера $[(AuPH_3)_6]^{2+}$ и N_2 или двух кластеров $[(AuPH_3)_3]^+$ и N_2 .

При оптимизации продукта реакции (2) – шестиядерного кластера $[(AuPH_3)_6]^{2+}$ было найдено два возможных изомера (рис. 5а, б), отличающиеся по энергии на 12.4 ккал/моль. Структура изомера с наименьшей энергией представляет собой два сочлененные общим ребром тетраэдра, в вершинах которых находятся атомы золота. Рассчитанные длины связи достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для $[(AuPPh_3)_6]^{2+}$ [1]. Длины связей золото–золото варьируются от 2.69 до 2.89 Å, что меньше, чем длины связей при типичных ауروفильных взаимодействиях.

Оптимизированная структура трехъядерного кластера $[(AuPH_3)_3]^+$, являющегося структурным элементом I приведена на рис. 6. Она содержит правильный треугольник из трех атомов золота, в плоскости которого располагаются фосфиновые лиганды. В кластере расстояния Au–Au заметно сокращены по сравнению с их величиной в треугольных фрагментах (I), и заселенность Au–Au-связей в LANL2DZ-базисе увеличивается от –0.22 до 0.22. Как и в случае катиона Несмеянова и его димера, шестиядерный кластер $[(AuPH_3)_6]^{2+}$ обладает более высокой энергией в газовой фазе, чем два трехъядерных кластера $[(AuPH_3)_3]^+$, что так-

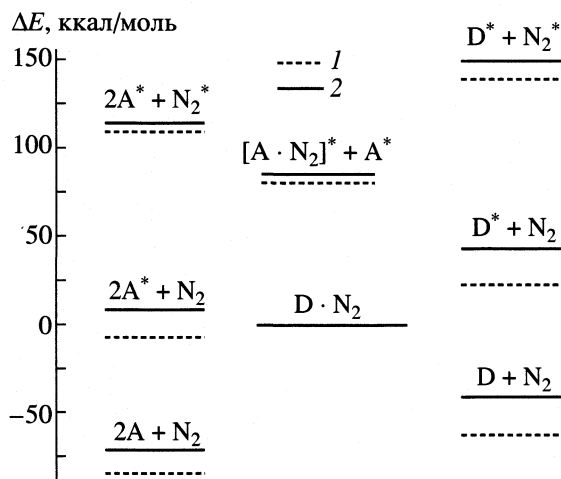


Рис. 7. Энергии оптимизированных и неоптимизированных фрагментов комплекса $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ относительно его энергии, рассчитанные методами DFT/PBE/Природа (1) и DFT/B3LYP/Gaussian-98 (2); $A \equiv [(\text{AuPH}_3)_3]^+$, $D \equiv [(\text{AuPH}_3)_6]^{2+}$.

же, вероятно, вызвано совокупным эффектом кулоновского отталкивания в дикатионе.

Из рассчитанной энергии оптимизированных продуктов реакции следует, что реакции разложения комплекса $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ с образованием наиболее стабильного изомера $[(\text{AuPH}_3)_6]^{2+}$ и свободной молекулы азота выгодна на 39.9 ккал/моль (61.9 ккал/моль) (рис. 3). Поскольку в данном случае исходный и конечный комплексы имеют одинаковый заряд и близкие размеры, полученная величина является хорошей оценкой и для теплового эффекта химической реакции в растворе. Из этого результата следует, что устойчивость комплекса азота обуславливается достаточно высоким энергетическим барьером реакции (2).

Для качественной оценки величины барьера был проведен расчет энергий фрагментов комплекса $[(\text{AuPH}_3)_6(\text{N}_2)]^{2+}$ без их оптимизации $[(\text{AuPH}_3)_6]^*$, N_2^* , $[(\text{AuPH}_3)_3]^+$, $[(\text{AuPH}_3)_3(\text{N}_2)^*]^+$, рис. 7). Он дает весьма высокую энергию взаимодействия фрагментов $[(\text{AuPH}_3)_3]^+$ и N_2 в комплексе (185.8 ккал/моль). Если принять для оценки, что она полностью обусловлена взаимодействием Au–N, то каждая из шести связей азот-металл обладает значительной прочностью (~29.9 ккал/моль). Поэтому процесс разложения связан с существенным перераспределением связей в системе при образовании тройной связи N–N с выигрышем 114.2 ккал/моль и упрочнении связей Au–Au в трехъядерных кластерах с суммарным выигрышем 79.1 ккал/моль, что, вероятно, сопровождается достаточно высокой энергией активации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной программы ведущих научных школ Российской Федерации НШ № 1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Briant C.E., Hall K.P., Mingos D.M.P., Wheeler A.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 687.
- Nesmeyanov A.N., Perevalova E.G., Struchkov Y.T. et al. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 201. P. 343.
- Pyykko P., Schneider W., Bauer A. et al. // Chem. Commun. 1997. P. 1111.
- Ramamoorthy V., Wu Z., Yi Y., Sharp P.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 1526.
- Shan H., Yang Y., James A.J., Sharp P.R. // Sci. 1997. V. 275. P. 1460.
- Gorling A., Rosch N., Ellis D.E., Schmidbaur H. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 3986.
- Chung S.-C., Kruger S., Schmidbaur H., Rosch N. // Ibid. 1996. V. 35. P. 5387.
- Jaw H.-R. C., Mason W. R. // Ibid. 1991. V. 30. P. 3552.
- Briant C. E., Hall K. P., Mingos D. M. P. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 229. C5.
- Schmidbaur H. // Gold Bull. 1990. V. 23. P. 11.
- Schmidbaur H. // Chem. Soc. Rev. 1995. V. 24. P. 391.
- Xu X., Yuan Y. Z., Asakura K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 286. P. 163.
- Hohenberg H., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. B864.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B., Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. Gaussian 98. Revision A 6. Gaussian Inc. Pittsburgh PA., 1998.
- Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Ibid. 1996. V. 77. P. 3865.
- Schwerdtfeger P. // Heteroatom Chem. 2002. V. 13. P. 578.
- Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1994.
- Комтон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Ч. 1. М.: Мир, 1969.
- Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
- Barysz M., Pyykko P. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. P. 225.
- Hargittai M., Schulz A., Reffy B., Kolonits M. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 1449.
- Chowdhury A.K., Wilkins C.L. // Ibid. 1987. V. 109. P. 5336.
- Irikura K.K., Goddard W.A. // Ibid. 1994. V. 116. P. 8733.
- Andrews L., Wang X. // Ibid. 2003. V. 125. P. 11751.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.124:(547.441+546.215)

**РАСЧЕТ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ
В РЕАКЦИИ ГЛИОКСАЛЯ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА,
ВОЗМОЖНЫЕ КАНАЛЫ РЕАКЦИИ**

© 2004 г. Л. В. Серебrenников, Н. А. Уваров

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

E-mail: lvs@phys.chem.msu.ru; lvs1949@rol.ru

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.

Проведено квантово-химическое исследование интермедиатов и переходных состояний в реакции глиоксали с пероксидом водорода. По данным расчета в модели B3LYP/6-31++G** показано, что эта реакция осуществляется за счет образования исходных комплексов состава 2:1 и их перехода в структуру $\text{СОН}-\text{СОН}\dots\text{ОС}(\text{ООН})-\text{ОСН}$ с выделением молекулярного водорода через барьер высотой 6.2 ккал/моль. Установлено, что на следующем этапе за счет образования водородной связи между альдегидной группой пероксида $\text{ОС}(\text{ООН})-\text{ОСН}$ и молекулой пероксида водорода образуется комплекс $\text{Н}_2\text{О}_2\dots\text{ОСН}-\text{ОС}(\text{ООН})$, который безбарьерно распадается на СО , СО_2 и $\text{Н}_2\text{О}\dots\text{Н}_2\text{О}$. Получено согласие с экспериментальными данными.

Работа является продолжением серии исследований [1–3] реакций α -диоксо соединений с пероксидом водорода и посвящена квантово-химическому изучению интермедиатов и возможных каналов реакции в системе глиоксаль – пероксид водорода. Ранее эта реакция изучалась нами по ИК-спектрам в матрицах из ксенона и криптона и по спектрам ИК-хемиллюминесценции продуктов в газовой фазе. В жидкой фазе при комнатной температуре эта реакция протекает достаточно бурно с выделением больших объемов газообразных продуктов, причем наблюдается образование СО_2 , Н_2 , СО и $\text{Н}_2\text{О}$. Канал реакции, приводящий к образованию СО_2 и Н_2 , термодинамически более выгоден, чем приводящий к образованию СО и $\text{Н}_2\text{О}$ [1], однако, при проведении реакции с жидкими исходными реагентами образуются все перечисленные молекулы.

В ИК-спектре поглощения стабильных газообразных продуктов, собранных в газовую кювету, регистрируются только полосы СО и СО_2 с примерно равными интенсивностями. В ИК-спектрах матриц [1] наблюдалось несколько полос промежуточных продуктов, в том числе в характерной для карбонильной группы области 1600–1800 см^{-1} , причем было отмечено образование, по меньшей мере, двух интермедиатов с карбонильной группой. В спектрах хемиллюминесценции [2] мы наблюдали полосы испускания молекул СО_2 , СО и воды. На основании анализа полос были выполнены оценки колебательной энергии образующихся в реакции молекул и приблизительная идентификация заселяемых колебательных состояний. Оказалось, что колебательная энергия

молекул оксидов углерода весьма велика: СО_2 наблюдается в состоянии с $E_{\text{кол}} - E_0 \sim 10000 \text{ см}^{-1}$, максимум заселенности СО соответствует $E_{\text{кол}} - E_0 \sim 21000 \text{ см}^{-1}$, вода образуется в состоянии 020, что соответствует $E_{\text{кол}} - E_0 \sim 8-9 \text{ ккал/моль}$ ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$), а водород образуется, по косвенным данным, в основном состоянии.

Очевидно, что наиболее характерным для изучаемой реакции является образование в качестве одного из основных продуктов молекулярного водорода. Поэтому представляет интерес поиск пути реакции, приводящего к образованию описанных выше продуктов.

В настоящей работе представлены результаты расчетов ряда возможных в системе структур и предложена схема превращений, соответствующая имеющимся экспериментальным и расчетным данным.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот возможных в системе молекул использовались пакеты GAMESS [4] и JAGUAR [5]. Сначала каждая система рассчитывалась в приближении Хартри–Фока с базисом 6-31G**, полученная геометрия использовалась в качестве стартовой в расчетах методом функционала плотности (ФП) в варианте B3LYP/6-31++G** или по теории возмущений MP2/6-31++G**. Замечено, что полные энергии в обоих вариантах расчета отличались обычно на несколько десятитысячных а.е., а разности энергий для тех или иных элементарных

реакций согласовывались достаточно хорошо. В то же время при переходе от приближения ХФ к методу ФП в одном и том же базисе (6-31G** или 6-31++G**) разности энергий (и частоты колебаний) изменялись весьма сильно, вплоть до того, что вариант схемы реакции, найденный в рамках приближения ХФ, становился совершенно неприемлемым в приближении ФП и МР2. Электронные энергии, полученные для минимумов стабильных молекул и их комплексов с водородными связями методами МР2 и ФП, отличались по абсолютным значениям ($E_{\text{ФП}} < E_{\text{МР2}}$), но их разности, соответствующие энергиям реакций, согласовывались в пределах 0.001–0.002 а.е. Частоты основных колебаний, рассчитанные этими двумя методами, согласовывались в пределах 30–50 см⁻¹.

В качестве единого расчетного метода был выбран метод ФП, поскольку в пакете JAGUAR он работал быстрее, особенно при расчете переходных состояний. Все переходные состояния рассчитывались с использованием именно этого пакета, расчеты обычно проводились по следующей процедуре. На первом этапе проводился поиск локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующей изучаемой реакции. Затем с использованием данных о геометрии всех (по возможности) минимумов, проводился поиск переходных состояний с помощью программы QST2, в качестве стартовых – оптимизированные геометрии только начального и конечного локальных минимумов. Часто эта процедура не сходилась, и тогда использовалась процедура QST3 или TS, каждая из которых требует задания стартовой геометрии переходного состояния. Иногда эта стартовая геометрия могла быть успешно оценена в процессе расчета QST2, но в ситуациях, когда геометрия переходного состояния близка к геометрии реагента или продукта, или когда изменение полной энергии в результате реакции значительно, такой способ оценки неэффективен, и стартовую геометрию переходного состояния необходимо было подбирать эмпирически.

Воспроизводимость результатов расчета переходных состояний была проверена на относительно простой реакции разложения муравьиной кислоты на диоксид углерода и водород (см. ниже). После того, как переходное состояние было найдено, процедура QST3 была повторена еще 2 раза с двумя разными стартовыми геометриями, одна из которых лежала между исходным и переходным состояниями, а другая – между переходным состоянием и конечными продуктами. Оба расчета сошлись при практически одной и той же геометрии, однако, полные энергии (а, значит, и энергии активации) отличались на 2.3 ккал/моль. Частоты колебаний в обоих расчетах получились достаточно

близкими, максимальное отличие (29 см⁻¹) наблюдалось для области 1400 см⁻¹. Таким образом, воспроизводимость расчета энергий активации можно оценить в 2–3 ккал/моль.

Ниже приведены основные характеристики для ряда молекулярных систем, которые могут играть определенную роль в реакции глиоксаля с пероксидом водорода, рассчитанные методом V3LYP/6-31++G**.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глиоксаль и его димеры

Плоская молекула глиоксаля имеет два конформера: *цис*-($E + E_0 = -227.791244$ а.е.) и *транс*-($E + E_0 = -227.798447$ а.е.), основным является *транс*-глиоксаль (I) (рис. 1). В используемой модели его полная энергия (с учетом энергии нулевых колебаний) ниже на 4.5 ккал/моль, чем энергия *цис*-глиоксаля. Для системы состава (C₂H₂O₂)₂ найдено несколько локальных минимумов, соответствующих слабо связанным димерам, и для *транс*-изомера глобальный минимум, соответствующий структуре OCH–C(O)O–CH₂–HCO. Понижение энергии при димеризации *транс*-глиоксаля составляет для самого устойчивого из слабо связанных димеров ~1.5 ккал/моль, а при его изомеризации в OCH–C(O)O–CH₂–HCO – 22.5 ккал/моль. При этом переходное состояние для процесса димеризации лежит достаточно высоко, энергия активации изомеризации составляет 44.7 ккал/моль.

Пероксид водорода

Расчетные данные для молекулы пероксида водорода и его димера полностью совпадают с литературными [6], что показывает работоспособность использованных нами версий квантово-химических расчетов.

Комплексы C₂O₂H₂ · H₂O₂

Расчеты в приближении МР2 дают один минимум для комплекса *транс*-глиоксаля с мономерным пероксидом водорода (II) и два для *цис*-изомера (в базисе 6-311++G** электронные энергии *цис*-изомеров отличаются в шестом знаке, а энергия *транс*-изомера лежит на 3.3 ккал/моль ниже). При использовании метода ФП V3LYP/6-31++G** для *транс*-изомера найдены также два минимума – с боковым и концевым положениями молекулы пероксида и практически одинаковой величиной $E + E_0 = -379.3352$ а.е. Энергии образования водо-

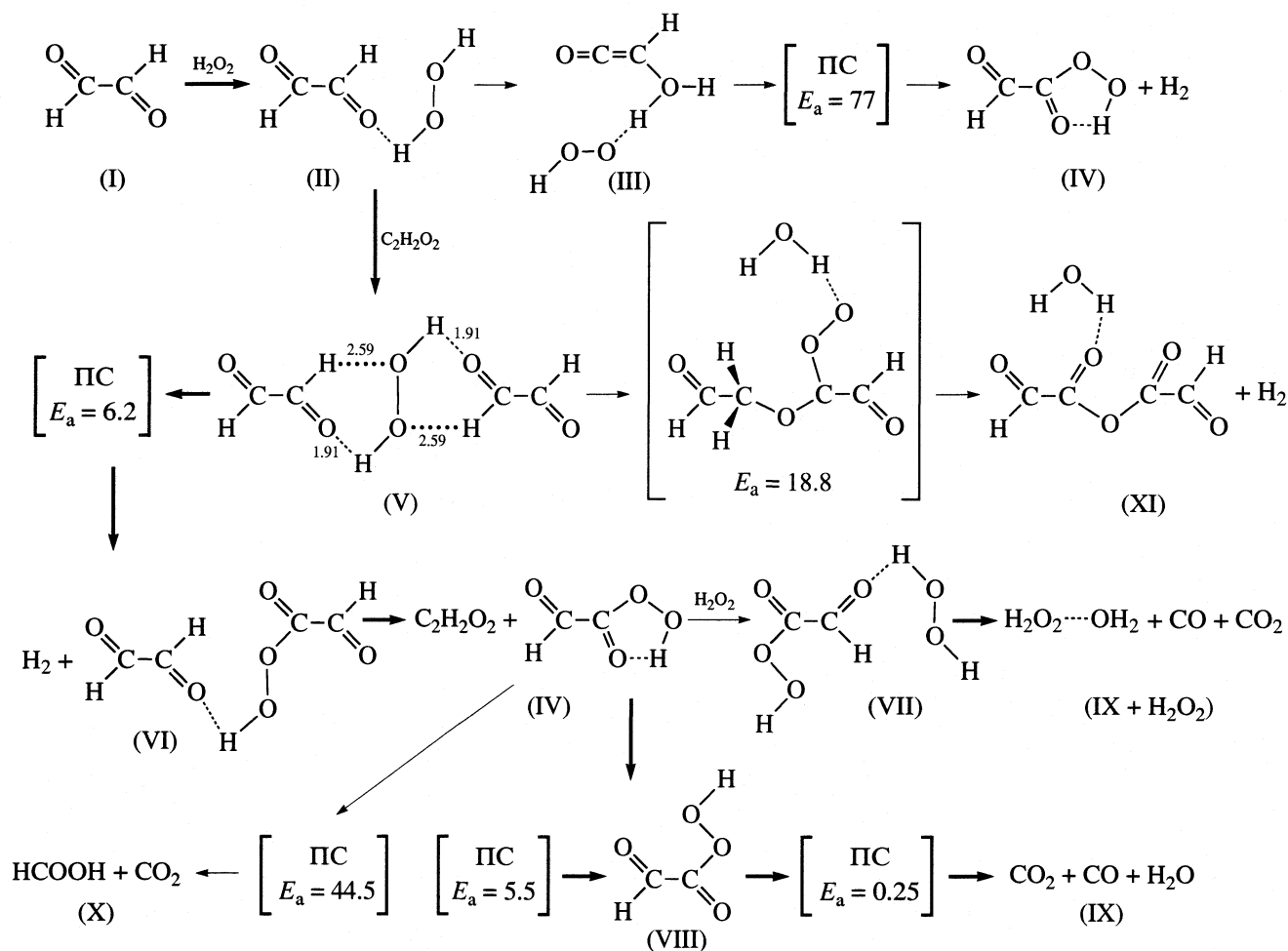


Рис. 1. Основной маршрут реакции глиоксала с пероксидом водорода; I – *транс*-глиоксаль, II – комплекс *транс*-глиоксала с пероксидом водорода, III – промежуточная структура, IV – главный интермедиат в реакции, образующийся при замене одного из атомов водорода в молекуле глиоксала на пероксидный фрагмент –OOH; V – основная исходная структура, комплекс состава 2:1; VI – комплекс IV с глиоксалем, образующийся из V в основном канале реакции; VII – комплекс пероксида водорода с IV; VIII – структура, соответствующая локальному минимуму IV; IX – продукты распада VIII; X – продукты распада IV; XI – молекула, образующаяся в побочном канале реакции через второй по высоте барьер; PC – переходное состояние, E_a – высота барьера (энергия активации).

родных связей во всех комплексах довольно близки и составляют ~3.0 ккал/моль.

Комплексы состава (C₂O₂H₂)₂ · H₂O₂

Эти комплексы имеют довольно много локальных минимумов. Для *транс*-изомера эти минимумы разделяются на две группы, отличающиеся ориентацией глиоксалий относительно молекулы пероксида. Глобальный минимум соответствует структуре с концевой ориентацией обеих молекул, при этом образуется бициклическая структура с двумя сильными водородными связями ($r = 1.91 \text{ \AA}$) водородов пероксида с кислородами двух молекул глиоксала и двумя слабыми связями ($r = 2.59 \text{ \AA}$) водородов альдегидных групп с кислородами пероксида (рис. 1, V). При образовании

этого комплекса из двух молекул *транс*-глиоксала и одной молекулы пероксида водорода понижение энергии составляет 8.1 ккал/моль, т. е. присоединение второй молекулы глиоксала к молекуле пероксида водорода сопровождается большим понижением энергии, чем присоединение первой. Для комплекса 2:1, содержащего одну молекулу *транс*-глиоксала и одну молекулу *цис*-глиоксала, структура аналогична ($r = 1.93$ и 2.49 \AA), а полная энергия выше на ~3.4 ккал/моль. Имеется несколько близких по геометрии и энергии локальных минимумов, а также структуры с боковой ориентацией глиоксала, когда атомы водорода и кислорода, участвующие в образовании бицикла, принадлежат соседним альдегидным группам. Кроме того, найдены цепочечные структуры, когда каждая молекула глиоксала связана с пе-

роксидом водорода одной водородной связью, а комплекс имеет форму спирали. Комплексы *цис*-глиоксаля заметно выше по энергии.

*Образование молекулярного водорода
из комплексов 1:1 и 2:1.*

Расчет распада комплекса *транс*-глиоксаля с пероксидом водорода с выделением молекулярного водорода показал, что в качестве второго продукта образуется пероксид $\text{НСО}-\text{C}(\text{O})\text{OОН}$ (IV). Процесс идет через частицу $\text{НОСН}=\text{C}=\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (III), минимум энергии которой лежит существенно выше ($\Delta E = 15$ ккал/моль), чем для исходного комплекса. Без молекулы пероксида эта структура является переходным состоянием в реакции изомеризации глиоксаля в ненасыщенный двухатомный спирт с тройной связью между углеродами. Добавление пероксида стабилизирует эту структуру, она становится интермедиатом на пути реакции от исходного комплекса состава 1:1 к образованию водорода и пероксида IV. Распад $\text{III} \rightarrow \text{IV} + \text{H}_2$ идет через переходное состояние, лежащее на 77.4 ккал/моль выше локального минимума III. Процесс, таким образом, является двухстадийным, первая стадия эндотермична, а вторая имеет большую энергию активации $E_a = 77.4$ ккал/моль.

Несмотря на небольшую экзотермичность суммарного процесса (~ -0.3 ккал/моль), очевидно, что описанный механизм не может быть согласован с экспериментом: глиоксаль бурно реагирует с пероксидом водорода при комнатной температуре, причем один из основных конечных продуктов – молекулярный водород. Поэтому было сделано заключение, что исходным комплексом является система более сложного состава: (1:2, 2:1 или 2:2). При изучении этих систем выяснилось, что комплексы 1:2 и 2:2 не удается связать с известными из эксперимента продуктами реакции, после чего внимание было сосредоточено на системах 2:1. При их изучении найден канал реакции, связывающий глобальный минимум исходного комплекса (*транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) $_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (V) с системой, состоящей из молекулы водорода и комплекса $\text{НСО}-\text{C}(\text{O})\text{OОН} \dots \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ (VI), причем переходное состояние лежит всего на ~ 6.2 ккал/моль выше исходного, а его структура образуется из исходной поворотом одного из глиоксальных фрагментов вокруг оси, проходящей через связь O–O пероксида (форма книги) и одновременного поворота концевой альдегидной группы этого фрагмента вокруг связи C–C почти в *цис*-положение.

Для того же исходного комплекса найдено еще одно переходное состояние со структурой $\text{НСО}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COO}-\text{OCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и энергией на ~ 18.8 ккал/моль выше исходной. Это состояние может быть источником как молекулярного водорода при перегруппировке в $\text{НСО}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{OCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XI), так и молекулы воды с тепловыми эффектами -63 и -8 ккал/моль соответственно. Однако энергия активации 18.8 ккал/моль существенно выше, чем в предыдущем канале, поэтому вероятность реализации этого канала реакции при невысоких температурах должна быть относительно малой.

Источником молекулярного водорода может быть и комплекс изомерного димера глиоксаля $\text{OCH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{НСО}$ с пероксидом водорода, который ниже по энергии, чем описанный ранее комплекс 2:1 на 20.4 ккал/моль. Расчет показывает, что отщепление молекулы водорода от группы $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{O}-$, с образованием промежуточного комплекса $\text{OCH}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{НСО} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, который в свою очередь переходит в $\text{OCH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{НСО} \cdot \text{H}_2\text{O}$, происходит со значительным понижением энергии. Однако канала прямой изомеризации комплекса 2:1 в комплекс $\text{OCH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{НСО} \dots \text{H}_2\text{O}_2$ не существует (см. ниже), а образование изомерного димера с последующим образованием его комплекса с пероксидом водорода в процессе реакции маловероятно вследствие высокого барьера изомеризации. При попытке найти путь реакции изомеризации комплекса 2:1 в комплекс $\text{OCH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{НСО} \dots \text{H}_2\text{O}_2$ выяснилось, что он проходит через точку, соответствующую системе $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_2-\text{C}(\text{O})(\text{OHO})-\text{НСО} + \text{H}_2$, которая безбарьерно переходит либо в комплекс VI, либо отщепляет молекулу HO_2 . Поскольку эта молекула в эксперименте [1, 2] не наблюдалась, описанный канал является, по крайней мере, не основным.

Таким образом, судя по результатам расчета, на первом этапе реакции глиоксаля с пероксидом водорода основную роль играет образование комплекса состава 2:1 и его разложение на молекулярный водород и комплекс $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)-\text{OC}(\text{OОН})-\text{OCH}$. Этот процесс осуществляется через переходное состояние, лежащее всего на 6.2 ккал/моль выше по энергии, чем комплекс 2:1, т.е. имеет достаточно низкую энергию активации 6.2 ккал/моль (если исходный комплекс содержит две молекулы *транс*-глиоксаля). Тепловой эффект этого процесса почти нулевой (~ -0.3 ккал/моль), что хорошо согласуется с выводом [2] об образовании колебательно невозбужденного водорода. Для комплексов 2:1, содержащих одну молекулу *транс*-, а вторую – *цис*-глиоксаля барьер составляет всего ~ 2.8 ккал/моль, что объясняет легкость осуще-

ствления реакции в матрицах [1], где температура на подложке была достаточно низкой (~45 К), тогда как конформерный состав глиоксаля, осаждаемого из газовой фазы, соответствовал более высокой температуре.

Основной тепловой эффект суммарной реакции связан с разложением частицы $OS(OOH)-OCH$, для которой имеется еще локальный минимум (VIII), отличающийся поворотом группы $-C(O)OOH$ вокруг связи $C-C$ в *gаш*-положение и лежащий выше по энергии на 5.1 ккал/моль. Проверяться пути разложения этого пероксида на молекулы диоксида углерода и либо муравьиной кислоты, либо молекул CO и H_2O . Согласно проведенному расчету, процесс прямого разложения $OS(OOH)-OCH$ происходит путем миграции группы OH из пероксидного фрагмента к альдегидной группе с образованием муравьиной кислоты и диоксида углерода через переходное состояние с энергией активации ~44.5 ккал/моль. Тепловой эффект этого процесса весьма значителен (-93 ккал/моль) и близок к суммарному тепловому эффекту реакции глиоксаля с пероксидом водорода. Ясно, однако, что барьер в 44.5 ккал/моль слишком велик для стадии реакции, легко идущей при комнатной температуре. Если исходным является локальный минимум, то разложение идет до CO , H_2O и CO_2 с тепловым эффектом $\Delta E = -88$ ккал/моль, а энергия активации резко понижается практически до нуля (0.25 ккал/моль). Барьер, связанный с поворотом группы $-C(O)OOH$ лежит лишь немного выше локального минимума (менее 0.5 ккал/моль), но сам процесс поворота немного эндотермичен ($\Delta E = 5.3$ ккал/моль).

Таким образом, для перехода системы в конечное состояние необходимы разрыв водородной связи в комплексе $(C_2H_2O_2)-OS(OOH)-OCH$ и преодоление барьера, связанного с внутренним вращением альдегидной группировки вокруг связи $C-C$. Была проведена серия расчетов возможных структур, способных принимать участие в этом процессе. Выяснилось, что при образовании комплекса с водородной связью между пероксидом $OS(OOH)-OCH$ и молекулой пероксида водорода (присоединяющейся к кислороду альдегидной группы), группировка $-C(O)OOH$ поворачивается вокруг связи $C-C$, образуя структуру VII, примерно соответствующую ранее упомянутому локальному минимуму молекулы $OS(OOH)-OCH$, т.е. этот локальный минимум становится глобальным. Энергия активации реакции разложения на CO_2 , CO и комплекс $H_2O \dots H_2O_2$ при этом оказывается пренебрежимо малой (0.3 ккал/моль), по геометрии переходное состояние мало отличается от исходного комплекса. Другими словами, процесс

распада комплекса $H_2O_2 \dots OS(OOH)-OCH$ практически безбарьерен.

Интересно, что координату реакции, ведущей к образованию муравьиной кислоты из локального минимума, в рамках используемых процедур найти не удалось. По-видимому, определенную роль в понижении энергии локального минимума пероксида $OS(OOH)-OCH$ играет пара сопряженных связей $C=O$ в двух соседних альдегидных фрагментах, поляризуемых при образовании водородной связи протоном пероксида водорода. Таким образом, по данным расчета методом ФП в варианте V3LYP/6-31++G**, реакция глиоксаля с пероксидом водорода осуществляется за счет образования исходных комплексов состава 2:1 с последующим переходом их через барьер высотой 6.2 ккал/моль в структуру $COH-COH \dots OS(OOH)-OCH$ с выделением молекулярного водорода. На следующем этапе за счет образования водородной связи между альдегидной группой пероксида $OS(OOH)-OCH$ и молекулой пероксида водорода, образуется комплекс $H_2O_2 \dots OS(OOH)-OCH$, который безбарьерно распадается на CO , CO_2 и $H_2O \dots H_2O_2$.

На рис. 1 приведен основной путь реакции и некоторые параллельные каналы с более высокими барьерами. На рис. 2 изображены участки сечений ППЭ, соответствующие процессам, схематически изображенным на рис. 1. В нижней части ППЭ изучаемой системы имеются три минимума, соответствующие системам $CO_2 + CO + H_2O$ ($H_2O_2 + IX$), $CO_2 + HCOOH$ ($X + H_2O_2$) и $2CO_2 + H_2$ ($H_2O_2 + CO_2 + H_2$) (в скобках приведены обозначения, использованные на рис.1 и 2; еще одна молекула водорода выделилась на более ранней стадии реакции). В работе [7], посвященной изучению реакций разложения мономерной муравьиной кислоты и выполненной с использованием неэмпирических методов, энергии активации реакций разложения муравьиной кислоты на $CO + H_2O$ и $CO_2 + H_2$ получены равными 68 и 71 ккал/моль соответственно. В нашем расчете эти величины равны 64.9 (59.6 + 5.3) и 70.8 ккал/моль что с учетом сделанной выше оценки воспроизводимости использованного метода следует признать хорошим согласием с данными [7].

Полученная картина основного пути реакции хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, вкратце описанными во введении. Координата разложения пероксидной молекулы IV идет через локальный минимум на ППЭ, соответствующий структуре VIII, до CO , CO_2 и H_2O , но не до муравьиной кислоты, минимум для которой хотя и лежит ниже на 5.3 ккал/моль, но отделен высоким (59.6 ккал/моль) барьером. Поэтому в результате суммарной реакции наблюда-

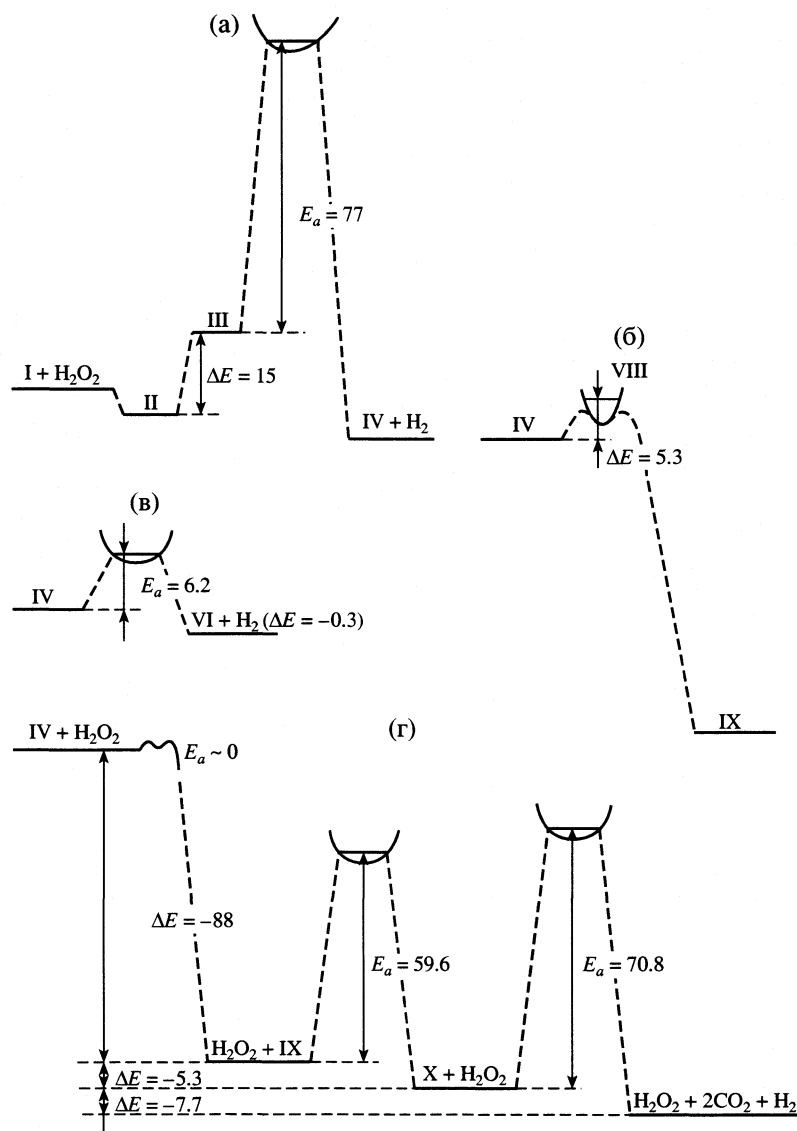


Рис. 2. Участки сечений ППЭ в области барьеров; а – образование комплекса IV из II; б – распад комплекса IV через локальный минимум VIII на CO, CO₂ и H₂O; в – распад комплекса 2:1 (V) на комплекс VI и молекулярный водород; г – сечение нижней части ППЭ с барьерами между различными конечными продуктами. Координата реакции проходит через систему IX + H₂O₂.

ется образование примерно равных количеств CO и CO₂.

Матричные ИК-спектры [1], указывающие на образование на начальной стадии реакции не менее двух промежуточных карбонильных соединений, могут быть отнесены к исходным комплексам глиоксаля и пероксида водорода, а полосы, медленно увеличивающиеся при длительной выдержке матриц, связаны с комплексом СОН–СОН... OS(OOH)–OSN (VI). Процесс обмена молекулы глиоксаля на молекулу пероксида в этом комплексе в условиях матриц из ксенона, где скорость диффузии невелика, замедлен. Поэтому образование конечных продуктов (CO₂, CO, H₂O) происходит

достаточно медленно, и существенного увеличения интенсивности полос этих молекул за время эксперимента не наблюдалось. Достаточно явно прослеживается и корреляция расчетных энергетических эффектов с наблюдаемым при изучении спектров ИК-хемилюминесценции распределением энергии по колебательным уровням продуктов. Водород образуется в основном в основном состоянии, а вся энергия процесса перераспределяется между колебательно-возбужденными молекулами CO₂, CO и H₂O.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32463).

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., Головкин А.В., Уваров Н.А. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 678.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius J.A., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
5. Jaguar 3.5. Schrödinger. Inc., Portland, Oregon, 1998.
6. Engdal A., Nelander B., Karlstorm G. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 8393.
7. Goddard J.D., Yamaguchi Y., Schaefer H.F. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. P. 1158.

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ 4-ГЕПТИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА

© 2004 г. С. Н. Зотов, К. В. Березин, В. В. Нечаев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: berezin@optics.sgu.ru

Поступила в редакцию 11.11.2003 г.

Зарегистрирован ИК-спектр поглощения поликристаллического образца 4-гептилокси-4'-цианобифенила (7ОЦБ) в таблетке КВг в диапазоне 400–4000 см⁻¹. В приближении теории гибридного функционала плотности B3LYP с базисными наборами 6–31G(d) и 6–31 + G(d) выполнен расчет структуры, частот и интенсивностей в ИК-спектре 7ОЦБ. С применением метода линейного масштабирования частот проведено отнесение 61 полосы в наблюдаемом ИК-спектре. На основании расчетов родственных соединений определены колебания, относящихся к заместителям и бифенильному фрагменту. Показано, что ИК-спектры поликристаллических образцов 3ОЦБ и 7ОЦБ практически идентичны и отличаются наличием шести полос в спектре 7ОЦБ, которые обусловлены колебаниями, локализованными на оксигептильном радикале.

Спектроскопия ИК-поглощения широко применяется для исследования фазовых переходов в жидких кристаллах [1–5]. Одна из фундаментальных проблем – установление связи между макроскопическими свойствами образца и структурными изменениями на молекулярном уровне. В частности, представляет интерес определение населенности различных конформеров молекул жидкого кристалла (ЖК) в зависимости от температуры. Для решения этой задачи необходима детальная интерпретация колебательного спектра ЖК.

Современные квантово-механические расчеты, основанные на теории функционала плотности, дают надежные данные о структуре и колебательных спектрах органических молекул, состоящих из атомов первого и второго периодов. Средние ошибки в предсказании частот не превышают ~5 и ~20% для ИК-интенсивностей. Многочисленными расчетами доказано, что наибольшая точность достигается в рамках приближения гибридного трехпараметрического функционала B3LYP [6–9]. В работе [10] этот метод был успешно применен для анализа нормальных колебаний трех молекул ряда цианобифенила.

4-гептилокси-4'-цианобифенил (7ОЦБ) является представителем ряда *n*-алкилокси-*n*'-цианобифенилов. Способность 7ОЦБ образовывать нематическую мезофазу при 326.5 К и сравнительно простое строение молекулы делает его удобным объектом для исследования методом ИК-спектроскопии. Интерпретация его колебательного спектра важна для расшифровки ИК-спектров более сложных мезогенов этого класса. Ранее гомологический ряд *n*-ОЦБ (*n* = 3–5, 7, 8) был исследован методом ИК-спектроскопии [11, 12]. Основное вни-

мание в этих работах было уделено спектральным проявлениям конформационного полиморфизма. Интерпретация наблюдаемых полос проводилась на основе эмпирических силовых полей и электрооптических параметров фрагментов [13].

Цель данной работы – регистрация ИК-спектра поликристаллического образца 7ОЦБ и отнесение частот нормальных колебаний 7ОЦБ на основе прямого квантово-механического расчета, а также точное определение колебаний заместителей и бифенильного фрагмента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

ИК-спектр поликристаллического образца 7ОЦБ марки “х.ч.” в таблетке КВг был зарегистрирован на спектрофотометре Specord 75 IR при 25°C в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Концентрация образца подбиралась так, чтобы коэффициент пропускания наиболее интенсивной полосы составлял не менее 10%.

Квантово-механический расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей в ИК-спектрах 7ОЦБ был выполнен с использованием программы Gaussian 98 [14] в приближении B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-31 + G(d). В [15, 16] было показано, что базис 6-31G(d) является достаточным для получения надежных силовых и электрооптических полей органических молекул в приближении теорий функционала плотности (DFT) с разумными временными затратами. Расширение базисного набора за счет добавления поляризационных функций на атомах водорода (6-31G(d,p)), а также диффузных функций (6-31G + G(d,p), 6-31++G(d,p)) в основном улучшает ха-

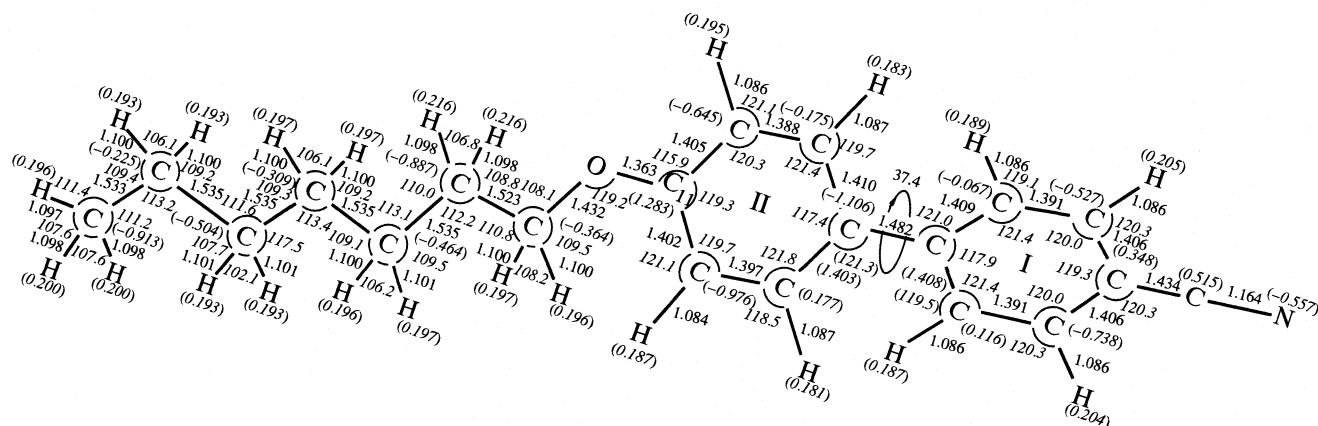


Рис. 1. Геометрические параметры молекулы 4-гептилокси-4'-цианобифенила (длины связей в Å, углы в град) и заряды на атомах по Малликену (значения в скобках), рассчитанные методом B3LYP/6-31 + G(d), дипольный момент $\mu = 7.4$ D.

раактеристики связей ХН (X = C, N, O и т.д.) и необходимо для корректного описания энергетике и спектров комплексов с водородными связями. Наличие диффузных функций в базисном наборе улучшает описание интенсивностей полос, связанных с колебаниями полярных фрагментов, например, эфирного мостика в *n*-ОЦБ, и практически не влияет на частоты.

Вычисленные колебательные частоты масштабировались по методике [17, 18] с использованием уравнения

$$V_{\text{эксп}} = aV_{\text{теор}}^2 + bV_{\text{теор}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{эксп}}$ и $V_{\text{теор}}$ – опытная и вычисленная частота, см^{-1} ; a и b – коэффициенты, зависящие от типа обменно-корреляционного функционала и используемого базиса. Численные значения $a = -8.35(3) \times 10^{-6}$, $b = 0.9813(4)$ были найдены в [19] для базиса 6-31G(d). Уравнение (1) дает возможность по вычисленным частотам надежно предсказать опытные частоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура молекулы 7ОЦБ, полученная в результате расчета методом B3LYP/6-31+G(d), представлена на рис. 1. В исходной структуре для оптимизации геометрии фенильные кольца задавались некомпланарными, оксигептильный радикал в *транс*-конформации находился в плоскости фенильного кольца II. Энергетически наиболее выгодной оказывается конформация, в которой оксигептильный радикал расположен симметрично в плоскости фенильного кольца II, а кольцо I повернуто относительно II на угол 37.4 град.

На рис. 2 приведены теоретический и экспериментальный спектр ИК-поглощения 7ОЦБ. Наиболее интенсивна полоса $\nu_{\text{эксп}} = 1251 \text{ см}^{-1}$, которая

согласно расчету ($\nu_{\text{теор}} = 1252 \text{ см}^{-1}$) относится к колебанию с преимущественным вкладом С–О-связей. Из спектрограммы на рис. 2 видно, что она имеет уширение контура, объясняемое его составным характером, так как со стороны низких частот, согласно расчету, лежит колебание $\chi_{\text{СН}_2}^{\text{R2}}$ ($\nu_{\text{теор}} = 1244 \text{ см}^{-1}$). Здесь и далее используются теоретические значения колебательных частот, вычисленные методом B3LYP/6-31+G(d), и обозначения Вильсона [20, 21] для кольцевых мод фенильных фрагментов. Ранее нами экспериментально и теоретически был исследован ИК-спектр 3ОЦБ [22], и мы будем использовать в обсуждении результаты этой работы.

Для удобства обсуждения весь спектральный диапазон 7ОЦБ был условно разбит на девять частотных областей.

В области 400–600 см^{-1} по данным эксперимента наиболее интенсивной является полоса $\nu_{\text{эксп}} = 528 \text{ см}^{-1}$, имеющая на контуре крыло $\nu_{\text{эксп}} = 532 \text{ см}^{-1}$. В формировании этой полосы, согласно расчету (см. таблицу), участвуют два колебания $\nu_{\text{теор}} = 532$ и 533 см^{-1} ; первое связано преимущественно с изменением угла СОС ($\gamma_{\text{СОС}}$), второе – с неплоской деформацией второго фенильного кольца (16b)^{II}, а также с изменением угла ССН ($\gamma_{\text{ССН}}$). Полоса $\nu_{\text{эксп}} = 558 \text{ см}^{-1}$ обусловлена неплоским колебанием первого фенильного кольца (16b)^I и угла ССН ($\gamma_{\text{ССН}}$). Как видно из экспериментального спектра, она имеет крыло $\nu_{\text{эксп}} = 548 \text{ см}^{-1}$, относящееся к деформации угла ССН ($\gamma_{\text{ССН}}$) и плоскому колебанию кольца I (6b)^I. Самой низкочастотной полосой $\nu_{\text{эксп}} = 500 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемой в спектре, является полоса, связанная с изменением углов радикала ($\gamma_{\text{ССо}}$, $\gamma_{\text{ССс}}$).

В области 600–750 см^{-1} наблюдается ряд слабых полос. Они обусловлены колебаниями с преиму-

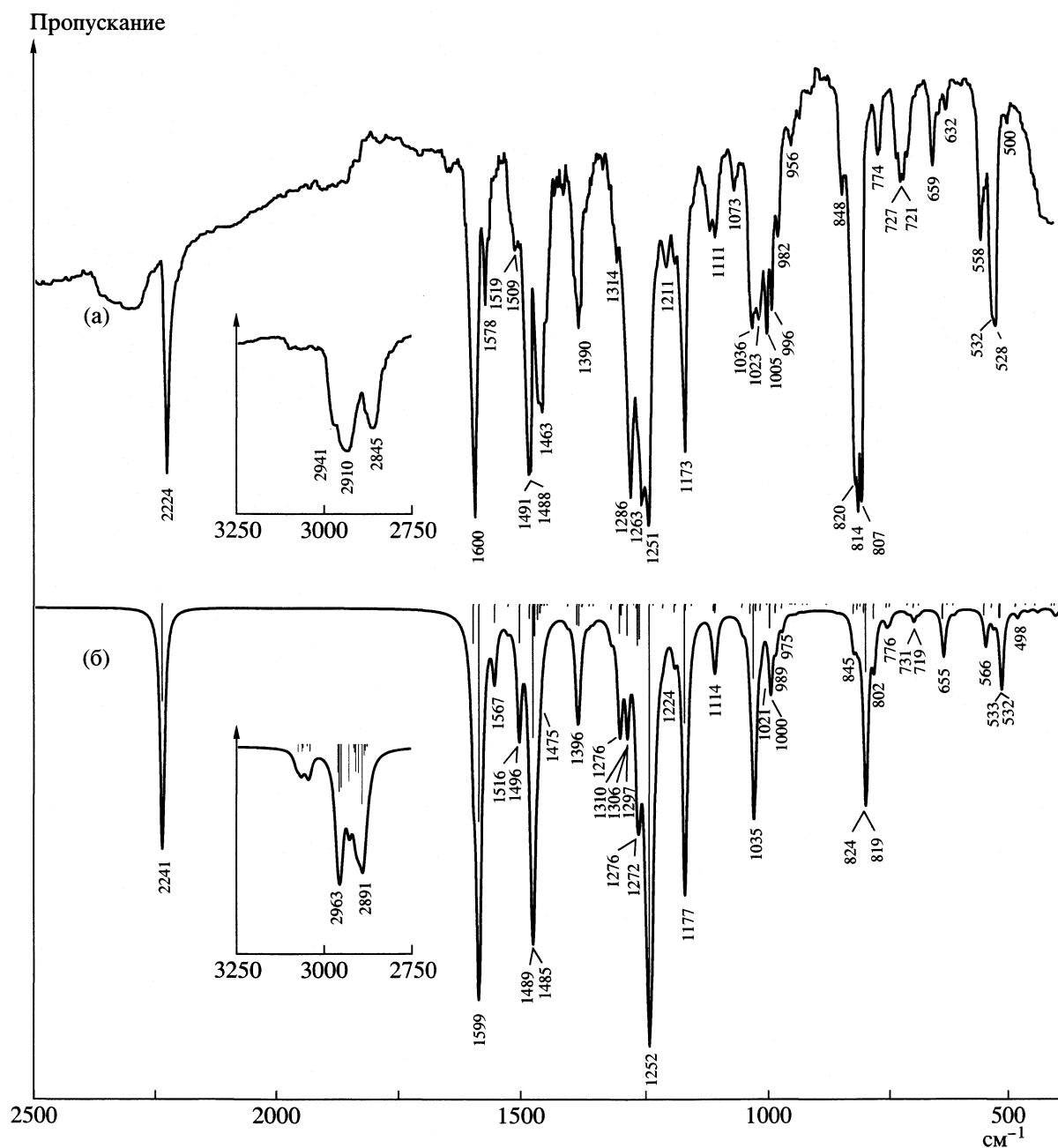


Рис. 2. Экспериментальный (а) и рассчитанный (б) ИК-спектр поглощения поликристаллического образца 4-гептил-окси-4'-цианобифенила в таблетке KBr.

ществленным вкладом плоских ($\nu_{\text{теор}} = 633, 645 \text{ см}^{-1}$) и неплоских ($\nu_{\text{теор}} = 708, 731 \text{ см}^{-1}$) деформаций фенильных фрагментов, а также маятниковыми колебаниями $\nu_{\text{теор}} = 719, 732 \text{ см}^{-1}$ групп CH_2 радикала. Наиболее интенсивная в этой области полоса $\nu_{\text{теор}} = 655 \text{ см}^{-1}$ относится преимущественно к плоскому колебанию второго кольца и изменению угла COC .

В области $750\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ наибольшую интенсивность имеет полоса с центральным максимумом $\nu_{\text{эксп}} = 814 \text{ см}^{-1}$, которую мы интерпретируем как

колебание второго фрагмента (17b)^{II}. Эта очень сильная полоса имеет еще два четко выраженных максимума относительно центрального со стороны высоких и низких частот. Первый максимум ($\nu_{\text{эксп}} = 820 \text{ см}^{-1}$) обусловлен колебанием, которое имеет форму (1)^{II}, $Q_{\text{C}^{\text{II}}\text{O}}$, а второй ($\nu_{\text{эксп}} = 807 \text{ см}^{-1}$), согласно расчету, – неплоским колебанием типа (10a)^{II} преимущественно второго фенильного кольца. Полосу $\nu_{\text{эксп}} = 774 \text{ см}^{-1}$ мы относим к плоскому колебанию (6a)^I первого фенильного коль-

Экспериментальные и рассчитанные методом V3LYP частоты и интенсивности в ИК-спектре поглощения 4-гептилокси-4'-цианобифенила

Эксперимент	Расчет 6-31G(d)		Расчет 6-31G+(d)		Отнесение	
	ν , см^{-1}	I , км/моль	ν , см^{-1}	I , км/моль		
3055 о.сл.	3084	15.1	3081	13.5	$q_{\text{CH}}^{\text{II}}$	
	3074	1.5	3070	0.7	$(7a)^{\text{I}}$	
	3072	15.7	3069	13.1	$(20b)^{\text{I}}$	
	3072	5.0	3067	6.2	$q_{\text{CH}}^{\text{II}}$	
3027 о.сл.	3059	2.8	3054	2.6	$(7b)^{\text{I}}$	
	3058	3.1	3054	3.3	$(20a)^{\text{I}}$	
	3051	12.9	3047	12.0	$q_{\text{CH}}^{\text{II}}$	
	3050	13.5	3046	12.4	$q_{\text{CH}}^{\text{II}}$	
2941 ср.	2973	44.7	2963	49.3	$q_{\text{CH}_3(\text{as})}$ (R2)	
2910 о.с.	2968	72.2	2959	82.4	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2958	76.7	2953	75.2	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2937	60.0	2930	64.0	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2922	0.1	2916	6.2	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2915	43.7	2914	13.8	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2914	24.4	2910	47.8	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2908	42.7	2902	49.7	$q_{\text{CH}_3(\text{s})}$ (R2)	
	2908	0.4	2901	0.7	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
2845 о.с.	2901	0.3	2894	0.5	$q_{\text{CH}_2(\text{as})}$ (R2)	
	2897	85.3	2891	104.3	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2890	12.5	2885	19.5	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2884	6.0	2881	11.0	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2881	0.6	2877	3.1	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2877	17.6	2875	3.8	$q_{\text{CH}_2(\text{s})}$ (R2)	
	2224 о.с.	2254	75.1	2241	102.8	Q_{CN} (R1)
	1619 сл. пл.	1619	54.3	1610	41.0	$(8a)^{\text{II}}$
1600 о.с.	1606	213.9	1599	229.2	$(8a)^{\text{I}}$	
1578 ср.	1574	18.9	1567	18.9	$(8b)^{\text{II}}$	
1546 о.сл.	1545	2.6	1539	2.2	$(8b)^{\text{I}}$	
1519 сл.	1524	38.1	1516	40.3	$(19a)^{\text{II}}$	
1509 сл.	1505	0.1	1496	14.9	α_{CH_2} (R2)	
1491 о.с.	1496	98.8	1489	139.6	$(19a)^{\text{I}}$	
1488 ср. пл.	1494	74.0	1485	33.0	α_{CH_2} (R2)	
1474 сл. пл.	1488	20.2	1479	15.8	α_{CH_2} (R2)	
1463 о.с.	1482	6.0	1475	8.6	ψ_{CH_3} (R2)	
	1480	1.2	1471	0.6	α_{CH_2} (R2)	
	1473	0.9	1466	0.8	α_{CH_2} (R2)	
	1469	0.0	1461	0.1	α_{CH_2} (R2)	
1449 сл.пл.	1468	0.3	1461	0.3	α_{CH_2} (R2)	
1422 о.сл.	1426	1.2	1419	1.8	$(19b)^{\text{II}}$	
1395 ср. пл.	1406	36.8	1400	21.1	ϕ_{CH_2} (R2)	
1390 ср.	1404	16.3	1396	22.2	$(19b)^{\text{I}}$	
1387 сл. пл.	1398	1.0	1390	2.3	$\alpha_{\text{CH}_3(\text{s})}$ (R2)	
1377 о.сл.пл.	1385	1.7	1376	1.7	ϕ_{CH_2} (R2)	
—	1375	1.7	1367	1.4	ϕ_{CH_2} (R2)	

Таблица. Продолжение

Эксперимент	Расчет 6-31G(d)		Расчет 6-31G+(d)		Отнесение
	ν , см^{-1}	I , км/моль	ν , см^{-1}	I , км/моль	
1329 о.сл.	1336	6.1	1330	4.9	Φ_{CH_2} (R2)
1314 сл.	1316	51.8	1313	30.3	(14) ^{II}
—	1315	0.3	1311	0.3	χ_{CH_2} (R2)
1286 о.с.	1313	9.9	1310	10.8	(3) ^{II}
	1311	0.3	1306	0.4	χ_{CH_2} (R2)
	1300	38.2	1297	32.4	(3) ^I
	1298	0.0	1294	0.0	χ_{CH_2} (R2)
	1289	0.1	1285	0.1	χ_{CH_2} (R2)
—	1282	26.5	1278	3.6	α_{CH_2} (R2)
1263 с.	1280	62	1276	43.1	$Q_{\text{C}^{\text{I}}\text{C}^{\text{II}}}$
	1276	53.8	1272	36.4	(14) ^{I, II}
1251 о.с.	1261	394.1	1252	477.2	Q_{CO} (R2)
—	1248	0.3	1244	0.5	χ_{CH_2} (R2)
1211 сл.	1226	7.9	1224	3.8	α_{CH_2} (R2)
1195 сл.	1204	6.0	1200	7.9	Q_{CC} (R1)
—	1203	0.6	1197	0.5	χ_{CH_2} (R2)
1173 о.с.	1180	120.2	1177	124.7	(9a) ^{II}
—	1178	0.4	1176	6.2	(9a) ^I
1160 сл.	1170	1.1	1164	1.1	Ψ_{CH_2} (R2)
1123 ср.	1121	7.5	1118	6.4	β_{CCC} , (19b) ^{II} (R2)
	1119	11.2	1115	8.7	(19b) ^{II}
	1117	2.8	1114	6.5	(19b) ^I
1073 сл.	1062	1.5	1059	3.3	Q_{CC} (R2)
—	1046	39.4	1042	9.6	Q_{CO} , Q_{CC} (R2)
1036 ср.	1041	62.9	1035	78	Q_{CC} (R2)
1030 сл.	1034	0.9	1030	6.8	Q_{CC} (R2)
1023 сл.	1024	4.3	1021	6.7	(18a) ^{I, II}
—	1010	1.2	1008	0.4	(18a) ^{I, II}
—	1010	0.4	1007	0.4	χ_{CH_2} (R2)
1005 ср.	1005	18.6	1000	25.2	Q_{CC} (R2)
996 сл.	990	6.5	989	9.0	(12) ^{I, II}
982 сл.	980	3.0	975	4.4	Q_{CC} (R2)
956 о.сл.	953	0.0	957	0.2	(5) ^I
—	947	0.1	954	0.2	(17a) ^I
938 о.сл.	941	0.6	947	0.7	$\rho_{\text{CH}}^{\text{II}}$
—	928	0.4	930	0.3	$\rho_{\text{CH}}^{\text{II}}$
—	921	0.3	921	0.1	χ_{CH_2} (R2)
—	883	0.4	880	0.4	Ψ_{CH_3} (R2)
848 сл.	847	7.0	845	9.6	(17b) ^I
—	839	4.9	837	5.6	χ_{CH_2} , Ψ_{CH_2} (R2)
—	834	2.3	831	2.1	(10a) ^I
820 ср.	827	7.2	824	9.1	(1) ^{II} , $Q_{\text{C}^{\text{II}}\text{O}}$
814 о.с.	821	61.5	819	71.2	(17b) ^{II}
807 ср.	806	12.9	802	15.2	(10a) ^{II}

Таблица. Окончание

Эксперимент $\nu, \text{см}^{-1}$	Расчет 6-31G(d)		Расчет 6-31G+(d)		Отнесение
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	
774 сл.	778	2.7	776	3.5	(6a) ^I
770 о.сл.пл.	771	2.8	769	2.6	ψ_{CH_2} (R2)
735 о.сл.	734	0.1	732	0.8	ψ_{CH_2} (R2)
727 сл.	732	1.0	731	0.2	(4) ^I
721 сл.	722	4.5	719	3.6	ψ_{CH_2} (R2)
714 о.сл.	708	0.6	708	1.1	(4) ^{II}
659 сл.	657	15.0	655	15.7	(6a) ^{II} , γ_{COC}
647 о.сл.пл.	647	0.5	645	0.7	(6b) ^I
632 о.сл.	634	0.8	633	1.2	(6b) ^{II}
558 ср.	570	9.3	566	11.8	(16b) ^I , γ_{CCN}
548 о.сл.пл.	552	1.7	550	3.6	γ_{CCN} , (6b) ^I (R1)
532 сл.пл.	535	9.8	533	13.8	(16b) ^{II} , γ_{CCN}
528 с.	533	12.9	532	14.4	γ_{COC} (R2)
500 о.сл.	499	2.4	498	2.4	γ_{CCO} , γ_{CCC} (R2)
–	477	0.1	476	0.7	γ_{CCN} (R1)
–	457	0.5	456	1.1	γ_{CCC} (R2)
–	420	0.9	420	1.7	(16a) ^{II}
–	416	1.7	415	1.1	κ^{II}
–	406	0.0	406	0.0	(16a) ^I
–	397	0.4	396	0.3	γ_{CCC} (R2)
–	350	0.5	350	0.5	γ_{CCC} (R2)
–	319	0.3	316	0.3	$\kappa^{\text{I, II}}$, $\gamma_{\text{CCC}}^{\text{R2}}$
–	267	0.0	267	0.0	γ_{CCC} (R2)
–	245	0.0	242	0.0	χ_{CH_3} (R2)
–	234	1.4	233	1.2	γ_{CCC} (R2)
–	225	3.0	224	3.1	γ_{CCC} (R2)
–	168	1.5	168	1.2	χ (R2)
–	166	2.2	166	2.7	$\delta_{\parallel}^{\text{CCN}}$, χ^{R2} (R1)
–	156	0.4	157	0.3	χ (R2)
–	149	0.4	148	0.4	δ_{\parallel} (R2)
–	137	0.6	138	0.4	$\delta_{\perp}^{\text{CCN}}$, δ^{R2}
–	119	2.4	118	2.7	χ (R2)
–	110	0.5	109	0.6	χ (R2)
–	102	0.8	101	0.8	χ (R2)
–	74	0.7	74	1.0	$\delta^{\text{I, II}}$, δ^{R2}
–	70	1.2	66	1.0	$\chi^{\text{I, II}}$
–	57	1.5	57	1.5	$\delta^{\text{I, II}}$
–	43	0.0	42	0.1	χ (R2)
–	39	0.3	38	0.2	χ (R2)
–	25	0.4	24	0.5	δ_{\parallel}
–	15	0.3	16	0.4	δ_{\perp}

Примечание. Условные обозначения интенсивностей полос: о.сл. – очень слабая, сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, о.с. – очень сильная, пл. – плечо. В интерпретации колебаний бенфильного фрагмента использованы обозначения колебательных мод бензола по Вильсону [20, 21]: Q – изменение длины связи CX ($X = \text{C}, \text{O}, \text{N}$), q – изменение длины связи C–H, β – колебание связи C–H в плоскости кольца, γ – изменение угла, ρ – выход связи C–H из плоскости кольца, κ – неплоская деформация бензольных колец, α – плоское деформационное колебание HCN в группе CH_2 и ножничное колебание CH_2 ; ϕ и ψ – веерное и маятниковое колебание группы CH_2 , χ – крутильное колебание группы CH_2 или фрагмента молекулы вокруг связи CC или CO, δ_{\parallel} и δ_{\perp} – деформация типа изгиба фрагментов молекулы как целого друг относительно друга параллельно и перпендикулярно плоскости бенфильного кольца. Символами (s) и (as) в нижнем индексе отмечено симметричное и антисимметричное колебание соответственно. Римскими цифрами в верхнем индексе отмечен номер бенфильного кольца с преимущественной локализацией колебания (см. рис. 1). Символами R1 и R2 обозначены колебания фрагментов C–C \equiv N и C–O–C– H_{15} соответственно. Обозначения типов колебаний наиболее близко соответствуют принятым в [23].

ца. Колебание с $\nu_{\text{эксп}} = 848 \text{ см}^{-1}$ обусловлено неплоской деформацией первого кольца (17b)^I.

В области 900–1150 см^{-1} наблюдается ряд полос средней и слабой интенсивности. Расчет предсказывает, что наиболее интенсивная полоса $\nu_{\text{теор}} = 1035 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию СО-связи ($\nu_{\text{эксп}} = 1036 \text{ см}^{-1}$) радикала. Вторая по интенсивности (согласно расчету) полоса $\nu_{\text{эксп}} = 1005 \text{ см}^{-1}$ проявляется за счет колебания ($\nu_{\text{теор}} = 1000 \text{ см}^{-1}$) с изменением длины связи ($Q_{\text{СС}}^{\text{R2}}$). Остальные полосы, наблюдаемые в этой частотной области имеют слабые интенсивности и преимущественно связаны с плоскими ($\nu_{\text{эксп}} = 956, 996, 1023, 1111, 1123 \text{ см}^{-1}$) и неплоской ($\nu_{\text{эксп}} = 938 \text{ см}^{-1}$) деформациями фенильных колец, а также с изменением длин СС-связей радикала ($\nu_{\text{эксп}} = 982, 1030, 1073 \text{ см}^{-1}$).

В области 1150–1350 см^{-1} кроме колебания $\nu_{\text{эксп}} = 1251 \text{ см}^{-1}$, описанного ранее, наблюдается полоса поглощения $\nu_{\text{эксп}} = 1173 \text{ см}^{-1}$ высокой интенсивности. В ее формировании (см. таблицу) участвуют два плоских колебания обоих фенильных колец $\nu_{\text{теор}} = 1176$ и 1177 см^{-1} . Колебание $\nu_{\text{эксп}} = 1263 \text{ см}^{-1}$ преимущественно связано с колебанием (14) фенильных колец и изменением длины связи СС между кольцами в бифенильном фрагменте. Полосы $\nu_{\text{эксп}} = 1286$ и 1314 см^{-1} обусловлены плоскими колебаниями колец (3)^{I,II} и (14)^{II} соответственно. За счет колебания, связанного с изменением СС-связи между цианогруппой и фенильным фрагментом в спектре наблюдается полоса $\nu_{\text{эксп}} = 1195 \text{ см}^{-1}$. Остальные полосы, имеющие очень слабую интенсивность, относятся (по данным расчета) к различным колебаниям СН_2 -групп радикала (см. таблицу).

В области 1350–1430 см^{-1} наиболее интенсивная полоса $\nu_{\text{эксп}} = 1390 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию, обусловленному плоской деформацией (19b) первого фенильного фрагмента. Она имеет два крыла: со стороны низких частот $\nu_{\text{эксп}} = 1387 \text{ см}^{-1}$ (симметричное колебание $\alpha_{\text{СН}_3(\text{s})}$), а со стороны высоких частот $\nu_{\text{эксп}} = 1395 \text{ см}^{-1}$ (веерное колебание $\Phi_{\text{СН}_2}^{\text{R2}}$).

В области 1430–1750 см^{-1} наблюдаются две высокоинтенсивные полосы $\nu_{\text{эксп}} = 1491, 1600 \text{ см}^{-1}$. Первая, соответствующая колебанию первого кольца (19a)^I, имеет крыло $\nu_{\text{эксп}} = 1488 \text{ см}^{-1}$, обусловленное ножничными колебаниями групп СН_2 радикала. Второй полосе соответствует колебание $\nu_{\text{теор}} = 1599 \text{ см}^{-1}$, а ее крыло ($\nu_{\text{эксп}} = 1619 \text{ см}^{-1}$) – колебание, связанное с плоскими деформациями фенильных фрагментов молекулы (8a). Полоса $\nu_{\text{эксп}} = 1463 \text{ см}^{-1}$ согласно расчету, формируется за

счет суперпозиции четырех полос $\nu_{\text{эксп}} = 1449, 1458, 1463, 1474 \text{ см}^{-1}$. Колебание $\nu_{\text{эксп}} = 1463 \text{ см}^{-1}$ имеет форму $\Psi_{\text{СН}_3}^{\text{R2}}$, а остальные три – ножничные колебания СН_2 -групп радикала.

В области 1750–2800 см^{-1} , согласно расчету, 7ОЦБ имеет только одно фундаментальное колебание $\nu_{\text{эксп}} = 2224 \text{ см}^{-1}$, характеристичное по частоте и относящееся к валентному колебанию связи $\text{С}\equiv\text{N}$. В высокочастотной области 2700–3100 см^{-1} проявляются валентные С–Н-колебания, интерпретация которых дана в таблице.

Как для 3ОЦБ, в ИК-спектре 7ОЦБ наиболее интенсивные полосы в области скелетных деформаций относятся к полярному участку молекулы СОС ($\nu_{\text{эксп}} = 1036, 1251 \text{ см}^{-1}$), а также к фенильным фрагментам молекулы ($\nu_{\text{эксп}} = 814, 1173, 1286, 1491, 1600 \text{ см}^{-1}$). Многие колебания бифенильного фрагмента образуют тесные пары (см. таблицу) с близкими формами подобными валентным колебаниям бензольных колец [20, 21]. Следует отметить, что расчет предсказывает заниженное значение суммарной интенсивности сложной составной полосы с максимумом $\nu = 1463 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с экспериментом. Полоса $\nu_{\text{эксп}} = 982 \text{ см}^{-1}$ с повышенной интенсивностью в экспериментальных спектрах 3ОЦБ [22] в спектре 7ОЦБ соответствует расчету, что объясняется лучшим подбором концентрации при регистрации ИК-спектра исследуемого объекта.

Структура молекулы 7ОЦБ отличается от 3ОЦБ наличием четырех дополнительных СН_2 -групп в оксигептильном радикале. ИК-спектры поликристаллических 3ОЦБ и 7ОЦБ практически идентичны, за исключением шести дополнительных полос $\nu_{\text{эксп}} = 721, 735, 982, 1036, 1073, 1195 \text{ см}^{-1}$ в спектре 7ОЦБ. С целью идентификации новых колебаний был выполнен сравнительный анализ нормальных колебаний родственных соединений (цианобензол, гептилоксибензол, бифенил, цианобифенил), рассчитанных тем же методом. В молекуле 7ОЦБ были выделены три фрагмента: цианогруппа (R1), оксигептильный радикал (R2) и бифенильный фрагмент. Все колебания 7ОЦБ также можно условно разделить на три группы по локализации на соответствующих фрагментах. Колебания, возникающие за счет связей между фрагментами, приписаны группам R1 и R2 (см. таблицу).

Путем сравнения теоретических частот и форм нормальных колебаний 3ОЦБ и 7ОЦБ были идентифицированы 36 новых колебаний ($\nu_{\text{теор}} = 42, 148, 157, 168, 224, 233, 396, 456, 719, 732, 837, 975, 1000, 1007, 1035, 1059, 1224, 1244, 1278, 1285, 1306, 1311, 1367, 1376, 1461, 1471, 1479, 2877, 2881, 2885, 2891, 2894, 2910, 2916, 2930 \text{ см}^{-1}$), появившихся за счет удлинения оксипропильного радикала на четыре СН_2 -группы. Из перечисленных

колебаний только шесть ($\nu_{\text{эксп}} = 721, 735, 982, 1036, 1073, 1195 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются в экспериментальном ИК-спектре, остальные 30 колебаний по данным расчета имеют малую интенсивность и в спектре не наблюдаются.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ "Ведущие научные школы" (№ НШ-25.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володько Л.В., Последович Н.Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 27. № 4. С. 660.
2. Комаров В.С., Русалович А.И., Акулич Н.А. // Там же. 1979. Т. 30. № 3. С. 508.
3. Galbiati E., Zerbi G. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 6. P. 3653.
4. Nagasaki Y., Yoshihara T., Ozaki Y. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 3. P. 327.
5. Wan C.-H., Kuo J.-F. // Ibid. 2001. V. 28. № 4. P. 535.
6. Oliphant N., Bartlett R.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 9. P. 6550.
7. Handy N.C., Maslen P.E., Amos R.D. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 197. № 4–5. P. 506.
8. Scott A.P., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 14. P. 16502.
9. Токмаков И.В., Шляпочников В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2106.
10. Merkel K., Wrzalik R., Kocot A. // J. Mol. Struct. 2001. V. 563–564. № 28. P. 477.
11. Бабков Л.М., Горшкова О.В., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 1074.
12. Бабков Л.М., Горшкова О.В., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 1. С. 55.
13. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
15. Kozlowski P.M., Rauhut G., Pulay P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 13. P. 5650.
16. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 8. P. 1412.
17. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. № 4. P. 477.
18. Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 14. P. 3580.
19. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 3. С. 398.
20. Wilson E.B. // Phys. Rev. 1934. V. 45. № 10. P. 706.
21. Palafox M.A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 51. P. 11366.
22. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 2. С. 240.
23. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 661.9+539.196.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ SF₆ И CCl₂F₂

© 2004 г. В. М. Воротынцев*, В. М. Мальшев**, П. Г. Тарабуров**, И. В. Козырев*

*Нижегородский государственный технический университет

**ООО "Фирма "ХОРСТ", Москва

Поступила в редакцию 25.11.2003 г.

Предложено использовать данные о равновесном коэффициенте распределения компонентов газовой смеси в системе газ – газовый гидрат для определения параметров межмолекулярного взаимодействия. Получены значения параметров потенциала Леннарда-Джонса 12–6 для компонентов газовой смеси SF₆ – CCl₂F₂ исходя из экспериментальных значений равновесного коэффициента распределения при образовании смешанных газовых гидратов. Проведен расчет давления диссоциации индивидуальных газовых гидратов SF₆ и CCl₂F₂ на основании теории идеального твердого клатрата с использованием полученных параметров взаимодействия. Установлено удовлетворительное согласие результатов расчета с литературными данными.

Повышенный интерес к газовым гидратам связан с широкой областью их применения. Они используются в процессах концентрирования тяжелой воды [1], опреснения и разделения растворов солей, термокомпрессии газов, для контейнерной транспортировки природного газа и хранения газов в гидратном состоянии [2, 3], а также в процессах разделения и очистки газов [4–6]. Для теоретических расчетов условий гидратообразования необходимо знание параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул газа ("гость"), включенных в полости газового гидрата с молекулами воды ("хозяин"), образующими кристаллический каркас [4]. Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия типа "гость–хозяин" могут быть найдены с использованием правила Лоренца–Бертло по соответствующим параметрам для индивидуальных веществ (взаимодействие типа "гость–гость").

Однако подобная информация для многих газов-гидратообразователей отсутствует или противоречива. Кроме того, как показано в работе [7], при использовании параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия, определенных по вязкости или второму вириальному коэффициенту, необходимо проводить их корректировку по данным о соответствующих газовых гидратах. Они уточняются путем сравнения результатов расчета давления диссоциации, состава гидратной и газовой фаз с экспериментальными данными.

Для определения параметров межмолекулярного взаимодействия типа "гость–гость" методом регрессии нами предложено использовать экспериментальные данные о коэффициенте распределения исследуемого газа в смеси с хорошо изученным компонентом при газогидратной кристалли-

зации. В этом случае из экспериментальных данных в рамках теории идеального клатрата рассчитываются параметры межмолекулярного взаимодействия типа "гость–хозяин", откуда можно определить параметры взаимодействия типа "гость–гость". Полученные таким образом параметры взаимодействия типа "гость–гость" должны позволять рассчитывать коэффициент распределения при различных условиях проведения процесса газогидратной кристаллизации, с удовлетворительной точностью согласующийся с экспериментальными данными.

Относительный коэффициент распределения определяет перераспределение компонентов газовой смеси в полостях газового гидрата и описывается следующим уравнением [8]:

$$K_{i1} = Q_i P_1 / Q_1 P_i, \quad (1)$$

где компонент смеси с $i = 1$ условно принимается за основное вещество; P_i – парциальное давление молекул i -го компонента в газовой смеси; $Q_i = \sum_j n_j Q_{ji}$ – доля полостей газового гидрата, заполненных молекулами i -го компонента; n_j – доля полостей типа j в газовом гидрате.

Доля заполненных полостей хорошо описывается изотермой адсорбции Ленгмюра [9]:

$$Q_{ji} = C_{ji} f_i / \left(1 + \sum_{i=1}^m C_{ji} f_i \right), \quad (2)$$

где C_{ji} – коэффициенты Ленгмюра для i -го компонента в j -й полости; f_i – фугитивность газа типа i . Коэффициенты Ленгмюра могут быть вычислены, если известна потенциальная функция взаимодействия между молекулой газа, находящейся в

полости газового гидрата, и окружающими ее молекулами воды. При этом взаимодействие между включенными в разные полости молекулами газа не рассматривается. Авторы работы [10] использовали сферическую ячеечную модель и получили уравнение для определения коэффициентов Ленгмюра, заменив средний радиус ячейки, образованной соседними молекулами в жидкости на средний радиус полости R_j :

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_j} \exp\left(-\frac{W_i(r)}{kT}\right) r^2 dr, \quad (3)$$

где r – расстояние от центра полости до центра внедренной молекулы; $W_i(r)$ – радиальная потенциальная функция, полученная с использованием потенциалов взаимодействия молекул i -го компонента газовой смеси с окружающими молекулами воды. Для описания взаимодействия “гость–хозяин” могут быть использованы потенциалы типа Леннарда-Джонса или Кихары.

Потенциал Леннарда-Джонса 12–6 записывается следующим образом:

$$\Phi(\rho) = 4\epsilon[(\sigma/\rho)^{12} - (\sigma/\rho)^6], \quad (4)$$

где $\Phi(\rho)$ – потенциальная энергия бинарного взаимодействия на расстоянии ρ между молекулами воды и газа; σ – расстояние между молекулярными центрами, для которых $\Phi(r) = 0$; ϵ – глубина потенциальной ямы.

Выражение потенциальной функции $\langle W_i(r) \rangle$ через параметры потенциала Леннарда-Джонса 12–6 имеет вид:

$$\langle W_i(r) \rangle = 2Z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12} \delta^{10}}{R^{11} r} - \frac{\sigma^6 \delta^4}{R^5 r} \right], \quad (5)$$

где Z – координационное число [11]; R – радиус полости [11];

$$\delta^N = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R}\right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R}\right)^{-N} \right].$$

N принимает значения 10 и 4.

Использование потенциала Леннарда-Джонса вида 12–6 для расчета давления диссоциации газовых гидратов дает хорошее согласие с экспериментом для молекул моноатомных газов и малых сферических молекул (например, метана). Для стержнеобразных молекул (например, N_2 , O_2 , N_2O , CO_2 и пр.) лучшие результаты дает использование квазисферического потенциала Кихары [12]:

$$\Phi(\rho) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma^*}{\rho - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^*}{\rho - 2a} \right)^6 \right] \text{ при } \rho > 2a, \quad (6)$$

где a – параметр, учитывающий протяженность молекулы; $\sigma^* = \sigma - 2a$ – расстояние между молекулами. Этот потенциал учитывает влияние дли-

ны молекул, их формы и симметрии на энергию их взаимодействия.

Потенциальная функция $\langle W_i(r) \rangle$, выраженная через параметры потенциала Кихары, имеет вид [12]:

$$\begin{aligned} \langle W_i(r) \rangle &= \\ &= 2Z\epsilon \left[\frac{(\sigma^*)^{12}}{R^{11} r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{(\sigma^*)^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right], \quad (7) \\ \delta^N &= \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right], \end{aligned}$$

где N принимает значения 10, 11, 4 и 5.

Для определения параметров ϵ и σ взаимодействия молекул i -го компонента газовой смеси с молекулами воды в выражениях (4), (6) применяется правило Лоренца–Бертло [13]:

$$\epsilon = (\epsilon_w \epsilon_{Gi})^{1/2}, \quad \sigma = (\sigma_w + \sigma_{Gi})/2, \quad (8)$$

где $\sigma_w = 3.564 \text{ \AA}$, $\epsilon_w/k = 102.1 \text{ К}$, σ_{Gi} , ϵ_{Gi} – параметры межмолекулярного взаимодействия для молекул воды и чистого i -го компонента газовой смеси (взаимодействие “гость–гость”) соответственно.

Задавая комбинации параметров σ_{Gi} и ϵ_{Gi} потенциала взаимодействия исследуемого вещества в уравнении (8) и решая цепочку уравнений (7) или (5), (3)–(1), можно подобрать такие их значения, которые позволяют получать величины относительного коэффициента распределения, наилучшим образом совпадающего с известными значениями для различных условий. Таким образом, имея экспериментально определенный коэффициент распределения исследуемого вещества в смеси с хорошо изученным компонентом, можно определить параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия для чистого вещества.

Для иллюстрации предлагаемой методики рассмотрим расчет параметров потенциала взаимодействия σ_{Gi} , ϵ_{Gi} на примере системы $SF_6 - CCl_2F_2$. Поскольку молекулы SF_6 и CCl_2F_2 имеют сферическую форму, дихлордифторметан обладает малым дипольным моментом (0.55D [14]), а молекула гексафторида серы неполярная, то рассматриваемая система с удовлетворительной точностью может быть описана с использованием потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса. Указанная система выбрана потому, что газовые гидраты SF_6 и CCl_2F_2 хорошо изучены, имеется подробная информация относительно их давления диссоциации [3, 15] и коэффициентов распределения [16].

Допустим, что исследуемым веществом является основной компонент смеси, в нашем случае – гексафторид серы. Необходимые значения параметров потенциала Леннарда-Джонса газовых гидратов CCl_2F_2 и SF_6 были получены методом рег-

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения коэффициента распределения

T, K	$K_{\text{равн}}$	$K_{\text{экс}}$
273.1	2.24	2.41
275.1	2.32	2.53
277.1	2.45	2.60

Таблица 2. Значения коэффициента распределения, рассчитанные с использованием параметров Леннарда-Джонса ($\sigma_{G1} = 4.28 \text{ \AA}$, $\epsilon_{G1}/k = 258.34 \text{ K}$), и давление диссоциации (кПа) газового гидрата SF_6

T, K	$K_{\text{расч}}$	$\Delta K, \%$	$P_{\text{расч}}$	$P [10]$	$\Delta P, \%$
273.1	2.42	0.4	84.5	86.5	2.3
275.1	2.50	1.2	138.5	136	1.8
277.1	2.62	0.8	236.5	200	18.3

Обозначения: ΔK – отклонение $K_{\text{расч}}$ от $K_{\text{экс}}$, ΔP – отклонение величины $P_{\text{расч}}$ от приведенной в литературе.

Таблица 3. Значения коэффициента распределения, рассчитанные с использованием параметров Леннарда-Джонса ($\sigma_{G2} = 4.06 \text{ \AA}$, $\epsilon_{G2}/k = 338.59 \text{ K}$), и давление диссоциации (кПа) газового гидрата CCl_2F_2

T, K	$K_{\text{расч}}$	$\Delta K, \%$	$P_{\text{расч}}$	$P [3]$	$\Delta P, \%$
273.1	2.41	0	31.9	37.8	15.6
275.1	2.50	1.2	50.3	53.1	5.3
277.1	2.63	1.2	80.7	80.5	0.2

Обозначения см. табл. 2.

рессии из данных о составе гидрата и давлении диссоциации по методике [7]: $\sigma_{Gi} = 4.06$ и 4.28 \AA , $\epsilon_{Gi}/k = 335.5$ и 261.0 K соответственно. Для рассматриваемой системы в работе [16] были получены экспериментальные значения равновесного коэффициента распределения с погрешностью 10% от расчетного значения. При этом точность измерения температуры составляла 0.1 К. Коэффициент распределения компонентов газовой смеси с равновесным содержанием 6% об. CCl_2F_2 рассчитывался по формуле (1) с использованием представленных выше параметров потенциала Леннарда-Джонса. Давление газовой смеси принималось равным давлению диссоциации газового гидрата $\text{SF}_6 - \text{CCl}_2\text{F}_2$ и составляло 72.2, 117.5 и 198.5 кПа соответственно для 273.1, 275.1 и 277.1 К. В табл. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения равновесного коэффициента распределения.

Решая систему уравнений (1)–(3), (5) относительно σ_{G1} и ϵ_{G1} определяем параметры, при которых отклонения значений расчетного коэффициента

распределения $K_{\text{расч}}$ от экспериментальных $K_{\text{экс}}$ будут минимальны для всех рассматриваемых значений температуры (табл. 1). Результатами такого решения являются параметры потенциала Леннарда-Джонса для SF_6 : $\epsilon_{G1}/k = 258.34 \text{ K}$, $\sigma_{G1} = 4.28 \text{ \AA}$. Соответствующие им значения коэффициента распределения $K_{\text{расч}}$ представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что они хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Оценку применимости полученных значений σ_{G1} и ϵ_{G1} в расчетах условий образования газовых гидратов проводили сравнением рассчитанных и экспериментальных значений давления диссоциации газовых гидратов. Давление диссоциации определено в рамках теории идеального твердого клатрата по рассчитанным нами параметрам потенциала Леннарда-Джонса для SF_6 . Результаты расчета приведены в табл. 2. Видно, что рассчитанные значения давления диссоциации удовлетворительно согласуются с приведенными в литературе.

Рассмотрение второго варианта, когда исследуемым веществом является компонент смеси с низкой концентрацией, т.е. CCl_2F_2 , дает аналогичные результаты (см. табл. 3). Следовательно, исследуемым компонентом из соображений удобства проведения эксперимента может быть как основа, так и примесь.

Полученные значения параметров Леннарда-Джонса для индивидуальных веществ SF_6 и CCl_2F_2 , которые образуют газовые гидраты кубической структуры КС II, хорошо согласуются с результатами [17–19]. В указанных работах показана зависимость структуры клатратных гидратов от параметров потенциала взаимодействия “гость–хозяин” ($\epsilon/k, \sigma$) и “гость–гость” ($\epsilon_{Gi}/k, \sigma_{Gi}$).

Таким образом, экспериментальные данные по коэффициентам распределения компонентов газовой смеси при газогидратной кристаллизации могут быть использованы для определения параметров межмолекулярного взаимодействия методом регрессии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Л.Ф. // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65. № 1. С. 138.
2. Смирнов Л.Ф. // Теор. основы хим. технологии. 1989. № 6. С. 808.
3. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты/Под ред. С.Ш. Быка. М.: Химия, 1980. 296 с.
4. Воротынцев В.М., Мальшиев В.М. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 1. С. 87.
5. Воротынцев В.М., Мальшиев В.М., Мочалов Г.М., Тарабуров П.Г. // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 128.
6. Воротынцев В.М., Мальшиев В.М., Тарабуров П.Г. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 129.

7. Avlonitis D. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 1161.
8. Боротынец В.М., Мальшиев В.М. // Высокочистые вещества. 1994. № 6. С. 89.
9. Van der Vaals J.H., Platteeuw J.C. // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 2.
10. Van der Vaals J.H., Platteeuw J.C. // Mol. Phys. 1958. V. 1. P. 91.
11. Holder G.D., John V.T. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 455.
12. McKoy V., Sinanoglu O. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2946.
13. Holder G.D., John V.T. // Fluid. Phase Equilib. 1983. V. 14. P. 353.
14. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 416 с.
15. Sortland L.D., Robinson D.B. // Canad. J. Chem. Eng. 1964. V. 42. P. 38.
16. Мальшиев В.М., Тарабуров П.Г., Козырев И.В., Захарова М.В. // Тез. докл. Междунар. научн. конф. "Кристаллизация в наносистемах". Иваново, 2002. С. 127.
17. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1951.
18. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Докл. АН СССР. 1996. Т. 348. № 4. С. 488.
19. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 5. С. 916.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 532.

**ПРОФИЛЬ ПЛОТНОСТИ ФЛЮИДА В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ПОРЕ
С НЕИДЕАЛЬНЫМИ СТЕНКАМИ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ**

© 2004 г. Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев

Киевский университет им. Тараса Шевченко

E-mail: dm_g@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 16.09.2003 г.

На основании решения изопериметрической задачи о минимизации энергии Гельмгольца системы в ограниченном объеме при условии постоянства числа частиц получены профили плотности жидкости в плоскопараллельном слое с экспоненциальным пристеночным потенциалом в присутствии гравитационного поля вблизи критической изохоры.

Изучение профиля плотности вещества во внешнем гравитационном поле (так называемый гравитационный эффект) в ограниченной системе вблизи критической точки является важным с точки зрения определения критических индексов и соответствующих критических амплитуд масштабных законов. Обычно эта задача решается в локальном приближении на основании известного алгебраического соотношения между химическим потенциалом системы $\mu(\mathbf{r})$ и потенциалом внешнего поля $u(\mathbf{r})$:

$$\mu_0 - \mu(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где μ_0 – химический потенциал системы в отсутствие внешнего поля [1].

Известно, что при больших градиентах плотности существенными становятся нелокальные эффекты (см., например, [2, 3]). В общем случае для расчета профиля локальной плотности жидкости $\rho(\mathbf{r})$ в присутствии внешнего поля необходимо решить задачу о минимизации функционала энергии Гельмгольца системы $\Psi[\rho(\mathbf{r})]$

$$\Psi = \int_V d\mathbf{r} \left\{ \psi_0(\rho(\mathbf{r})) + \frac{A}{2} [\nabla \rho(\mathbf{r})]^2 + (u(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) \right\}, \quad (2)$$

как это сделано ранее в [4]. В (2) $\psi_0(\rho(\mathbf{r}))$ – плотность свободной энергии в локальном приближении, V – объем системы, μ – химический потенциал системы, $A = \xi^2/\chi$, ξ – корреляционный радиус, $\chi = (\partial\mu/\partial\rho)_T$, $u(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего поля, \mathbf{r} – пространственная координата. В работах авторов [3, 5] ранее было рассмотрено влияние пристеночного потенциала на пространственное распределение профиля плотности флюида в отсутствие дальнедействующего (гравитационного) поля в широком интервале изменения термодинамических параметров, включая критическую область.

В [4] авторами получено распределение профиля плотности жидкости во внешнем гравитационном поле в плоскопараллельном слое с идеальными стенками, то есть без учета влияния пристеночного потенциала на распределение плотности жидкости. В данной работе рассматривается задача получения профилей плотности жидкости в плоскопараллельном слое с экспоненциальным пристеночным потенциалом в присутствии гравитационного поля, которое действует вдоль оси Oz , вблизи критической изохоры.

В ограниченной системе проблема нахождения зависимости $\rho(\mathbf{r})$ усложняется наложением условия постоянства числа частиц N (массы M) системы [3, 5]

$$N = \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Задача о минимизации функционала (2) при условии постоянства интеграла (3) известна как изопериметрическая задача [6]. Ее решение методом неопределенных множителей Лагранжа (λ) позволяет получить дифференциальное уравнение типа уравнения Эйлера, которое для одномерной системы, когда $u(\mathbf{r}) = u(z)$, где z – координата, имеет вид [3]

$$\frac{d\psi_0}{d\rho} + u(z) + \lambda - \mu - \frac{d}{dz} A \rho' = 0, \quad (4)$$

при условиях трансверсальности

$$\rho'|_{z=a} = 0, \quad (5)$$

и изопериметрии

$$\int_a^b dx \rho(z) = n, \quad (6)$$

где a и b – координаты границ системы, $n = \rho_c(b - a)$, ρ_c – средняя плотность заполнения, равная критической плотности.

Рассмотрим следующий случай: жидкость находится в бесконечном плоскопараллельном слое толщиной $2L$, средняя плотность заполнения определяется выражением

$$n = 2L\rho_0, \quad (7)$$

вдоль оси z направлено гравитационное поле

$$u_g(z) = m_0gz, \quad (8)$$

m_0 – масса одной молекулы вещества, g – ускорение свободного падения. Вблизи стенок действуют силы притяжения или отталкивания, потенциал которых зададим выражением

$$u(z) = 2Be^{-kL} \operatorname{ch} kz, \quad (9)$$

где B – амплитуда взаимодействия ($B > 0$ отвечает силам отталкивания, $B < 0$ – силам притяжения), k^{-1} – радиус действия этих сил [4].

Уравнение состояния зададим в виде расширенного разложения (см., например, обзор [7])

$$\begin{aligned} \mu(\rho, T) = & \mu(\rho_c, T) + \\ & + |\Delta\rho|^{\delta+1} g_0^{(\mu)} (\tau/\Delta\rho)^{1/\rho} \operatorname{sign} \Delta\rho, \end{aligned} \quad (10)$$

а масштабная функция для химического потенциала $g_0^{(\mu)}$ на критической изохоре в первом приближении может быть представлена в виде

$$g_0^{(\mu)} (\tau/\Delta\rho)^{1/\beta} \rightarrow \infty = \sum_{n \geq 0} a_{n+1} (\tau/\Delta\rho)^{1/\beta} \gamma^{-2n\beta}, \quad (11)$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$ – приведенная температура, T_c – критическая температура, $\Delta\rho = (\rho(z) - \rho_c)/\rho_c$, а β , δ и γ – соответствующие критические индексы [8].

Тогда дифференциальное уравнение (4) для $\Delta\rho$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta\rho}{dz^2} - \kappa^2 \Delta\rho = \\ = \frac{n_c \chi^* \kappa^2}{p_c} (m_0gz + 2Be^{-kL} \operatorname{ch} kz + \lambda), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\kappa = (2\chi A)^{-1/2}$, $\chi^* = \frac{\chi p_c}{n_c} = \Gamma\tau^\gamma$, Γ – критическая

амплитуда сжимаемости, $\xi = \xi_0\tau^\nu$, ν – соответствующий критический индекс, ξ_0 – амплитуда радиуса корреляции, n_c – численная критическая плотность. Полученное уравнение должно решаться

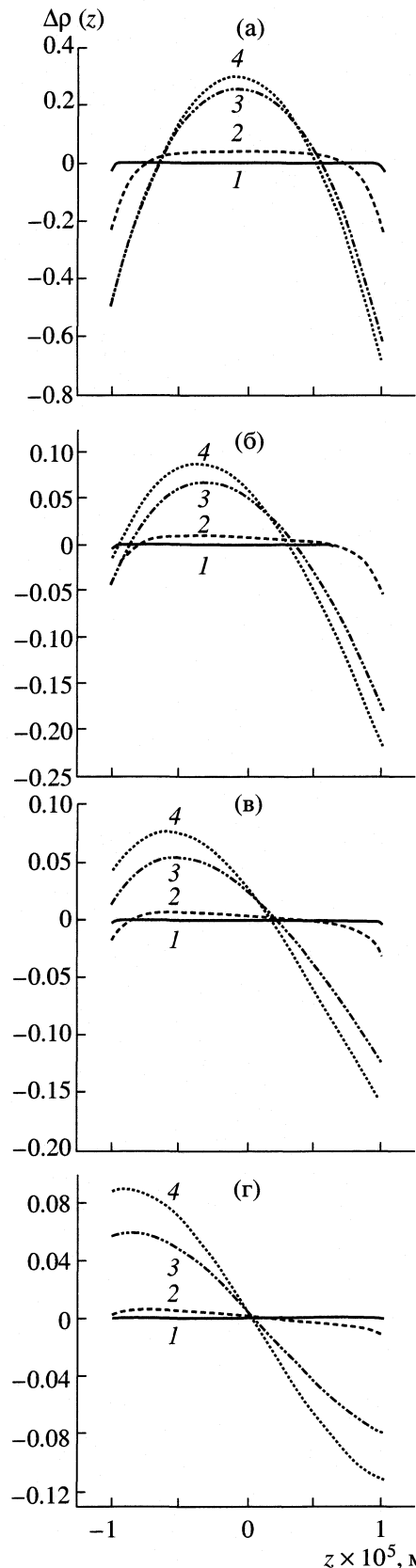


Рис. 1. Профили плотности жидкости $\Delta\rho(z)$ для системы $L = 10^{-5}$ м, $B = 5 \times 10^{-26}$ (а), 10^{-26} (б), 5×10^{-27} (в), 10^{-27} Дж (г) для различных значений радиуса корреляции ξ : 10^{-7} (1), 10^{-6} (2), 5×10^{-6} (3) и 10^{-5} м (4).

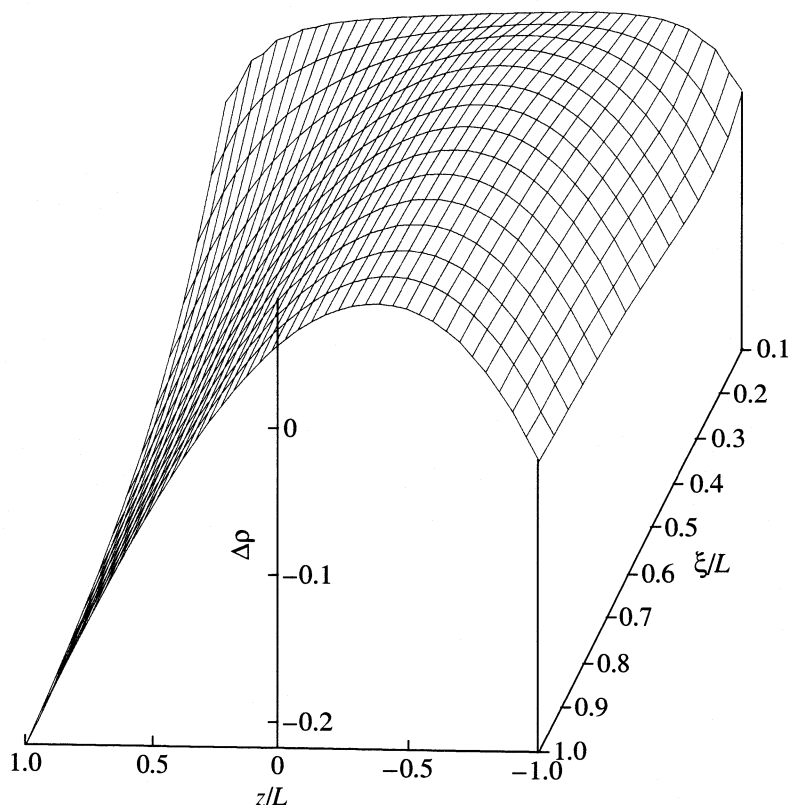


Рис. 2. Зависимость плотности жидкости $\Delta\rho(z, \xi)$ для системы $L = 10^{-5}$ м, $B = 10^{-26}$ Дж.

при условиях трансверсальности и изопериметризма, которые в данном случае имеют вид

$$\Delta\rho'(L) = 0, \quad \Delta\rho'(-L) = 0, \quad (13)$$

$$\int_{-L}^L dz \Delta\rho(z) = 0. \quad (14)$$

Решение уравнения (12) при условиях (13), (14) имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta\rho(z) = & \frac{n_c \chi^*}{p_c} 2B e^{-kL} \left\{ -\frac{k\kappa}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh}kL}{\text{sh}\kappa L} \text{ch}\kappa z + \right. \\ & \left. + \frac{\kappa^2}{k^2 - \kappa^2} \text{ch}\kappa z + \frac{1}{kL} \text{sh}kL \right\} + \\ & + \frac{n_c \chi^*}{p_c} m_0 g \left\{ \frac{1}{\kappa \text{ch}\kappa L} \text{sh}\kappa z - z \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Введя безразмерный параметр (число) $C = B/m_0 g L$, который характеризует отношение энергии пристеночного потенциала к изменению энергии гравитационного поля по высоте L , формулу (12) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \Delta\rho(z) = & \frac{n_c \chi^*}{p_c} m_0 g L \left[\left\{ \frac{1}{\kappa L \text{ch}\kappa L} \text{sh}\kappa z - \frac{z}{L} \right\} + \right. \\ & \left. + 2C e^{-kL} \left\{ -\frac{k\kappa}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh}kL}{\text{sh}\kappa L} \text{ch}\kappa z + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\kappa^2}{k^2 - \kappa^2} \text{ch}\kappa z + \frac{1}{kL} \text{sh}kL \right\} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Локальное приближение приводит к возникновению таких профилей плотности, которые совпадают с профилями жидкости в системе с идеальными стенками. Существование же стенок в данном случае приводит лишь к деформации профилей на границах системы на расстояниях порядка радиуса действия пристеночных сил, т.е. экспериментально эти эффекты наблюдаться не могут.

Для примера рассмотрим профили плотности воды, находящейся в бесконечном плоскопараллельном слое. Как известно [9], поведение воды вблизи критической точки на критической изохоре хорошо описывается уравнением состояния (10) с параметрами $p_c = 22.046$ МПа, $\rho_c = 323$ кг/м³, $\Gamma = 0.061$, $\xi_0 = 1.3 \times 10^{-10}$ м, а масса молекулы воды

$m_0 = 3 \times 10^{-26}$ кг. На рис. 1 представлены соответствующие профили плотности воды в данной системе при различных реально возможных значениях параметра C и при различных значениях радиуса корреляции, а на рис. 2 – зависимость плотности $\Delta\rho$ от координаты z и радиуса корреляции ξ . В частности, рис. 1 соответствует $C \approx 1.7 \times 10^4$ (а), 3.3×10^3 (б), 1.7×10^3 (в), 3.3×10^2 (г). На рис. 2 ($C \approx 3.3 \times 10^3$) хорошо видна зависимость профилей плотности жидкости от радиуса корреляции ξ при его изменении в интервале от $L/10$ до L во всем объеме системы.

Легко видеть, что при изменении параметра C происходит существенное качественное изменение профилей плотности жидкости, т.е. присутствие неидеальных стенок способно существенным образом изменить картину, наблюдаемую при гравитационном эффекте. Абсолютная величина отклонения при постоянном C определяется массой молекулы жидкости. При достаточно больших значениях C должно наблюдаться распределение плотности жидкости, которое практически совпадает с распределением в отсутствие гравитационного поля. С уменьшением числа C вклад слагаемого, связанного с гравитацией, в профиль плотности жидкости возрастает, и при достаточно малых значениях C должно наблюдаться практически неискаженное распределение плотности жидкости для системы с идеальными стенками (чистый гравитационный эффект). Эти случаи были рассмотрены в работах [3, 5] и [4] соответственно.

Таким образом, качественный анализ рис. 1 указывает на то, что в случае воды переход от профиля плотности, который определяется в основном только пристеночным потенциалом, к

профилю, вид которого определяется в основном гравитационным полем, происходит при значении $C \sim 10^3$.

Присутствие неидеальных стенок приводит к тому, что профили плотности теряют свойства нечетной функции координаты, что необходимо учитывать при экспериментальном изучении критических свойств жидкостей и при вычислении критических амплитуд. Кроме того, существенным образом изменяется пространственное распределение градиента плотности, что должно влиять на результаты опытов по рассеянию света и нейтронов в окрестности критической точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика: Пер. с нем. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
3. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Жур. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1525.
4. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 3. С. 559.
5. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2102.
6. Лаврентьев М.А., Люстерник Л.А. Курс вариационного исчисления. 2-е изд. М.: ГИТТЛ, 1950. С. 133.
7. Чалый А.В. // Физика жидкого состояния. 1982. № 10. С. 28.
8. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. М.: Наука, 1982. С. 381.
9. Sengers J.V., van Leeuwen J.M.J. // Physica A. 1982. 116A. P. 345.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.49: 546.92

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ М(II) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn)
ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ $Cd_2[Fe(CN)_6]$

© 2004 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева**

*Казанский государственный технологический университет

**Казанский государственный энергетический университет

E-mail: ovm@kstu.ru

Поступила в редакцию 20.10.2003 г.

Исследованы процессы хемосорбции ионов М(II) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn), протекающие в $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов MCl_2 . Показано, что в результате данных процессов кадмий практически во всех случаях частично (но не полностью) замещается на другой металл с образованием (CdM) гетеробиядерных гексацианоферратов(II). Установлено, что ион Mn(II) желатин-иммобилизованным $Cd_2[Fe(CN)_6]$ не сорбируется в сколько-нибудь значительной степени даже при длительном (более 2 ч) времени контакта сорбент/раствор.

Как известно [1, 2], многие гексацианоферраты(II) d -элементов общей формулы $M_n[Fe(CN)_6]_m$ (M – металл, m и n – какие-либо целые числа) весьма легко диспергируются в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных матричных систем, обладающих наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества. В то же время согласно данным [3, 4] желатин-иммобилизованные имплантаты, содержащие координационные соединения d -элементов, благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям могут служить весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных растворов различных промышленных производств. В наших предшествующих работах [5–7] уже была изучена способность желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) никеля(II), меди (II) и железа (III) как сорбента ионов ряда ионов d -элементов из различных водных растворов; настоящая же статья, являющаяся продолжением исследований в указанном направлении, посвящена изучению сорбционной способности желатин-иммобилизованного гексацианоферрата(II) кадмия(II) $Cd_2[Fe(CN)_6]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кадмий(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов осуществляли по общей методологии, описанной в работах [8, 9]. С целью наблюдения и регистрации процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида металла MCl_2 (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Продолжительность контакта жела-

тин-иммобилизованная матрица/раствор выдерживалась в пределах 1–10 мин при 20°C. Концентрация $Cd_2[Fe(CN)_6]$ в желатиновом слое (c_F) полученных матричных имплантатов составляла от 0.1 до 2.0 моль/дм³, концентрация MCl_2 в контактирующих с ними растворах $c_M = 10^{-3}$ – 10^{-1} моль/л. По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при температуре ~20°C.

Количественно процесс сорбции ионов М(II) кадмий(II)гексацианоферрат(II)ными желатин-иммобилизованными матричными имплантатами изучали путем построения зависимостей в координатах степень сорбции (α , %) – время процесса (τ , мин). Степень сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на содержание сорбируемого иона металла в соответствующих имплантатах. Аппаратура и процедура измерений были такими же, как и в [5–7]. Примеры экспериментальных кривых сорбции $\alpha(\tau)$ для различных ионов М(II) желатин-иммобилизованным $Cd_2[Fe(CN)_6]$ представлены на рисунке.

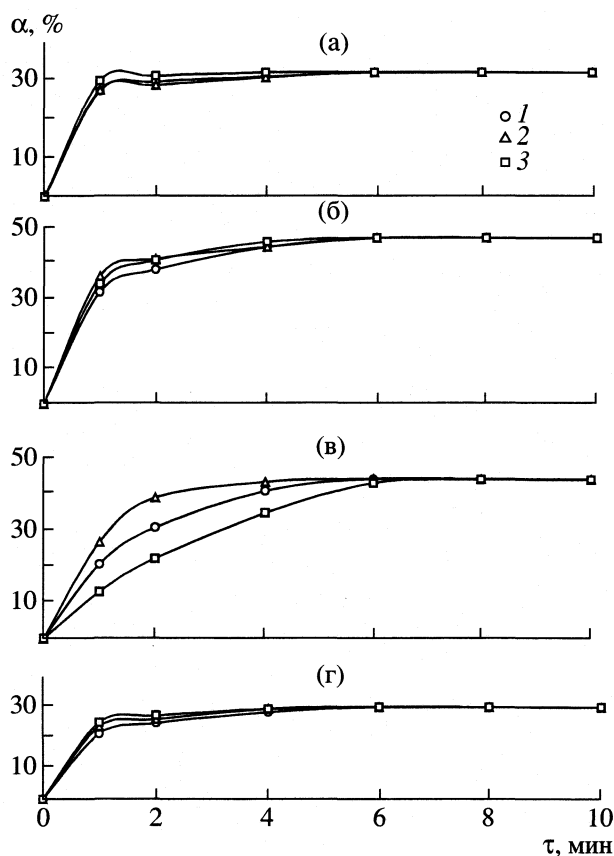
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матричных имплантатов ($c_F = 0.1$ – 2.5 моль/дм³) с водными растворами хлоридов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) ($c_M^0 = 1.0 \times 10^{-2}$ – 1.0×10^{-1} моль/л) регистрируется отчетливо выраженное изменение с первоначальной желтовато-белой их окраски на изумрудно-зеленую, светло-зеленую и бледно-фиолетовую соответственно, окраска которых визуальнo от-

личается от окраски $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ -иммобилизованных матриц.

Вещества, изолированные из полимерных слоев полученных имплантатов с использованием описанной в работе [10] методики, имеют те же самые изумрудно-зеленую (Co), светло-зеленую (Ni) и бледно-фиолетовую (Cu) окраски, что и желатиновые слои полученных в результате вышеуказанного контакта матричных систем. Данный факт косвенно указывает на то, что в системах $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CoCl_2 , $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - NiCl_2 и $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CuCl_2 имеют место химические процессы, приводящие к формированию в желатиновых слоях новых соединений. При контакте же $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ -желатин-иммобилизованных матрицы с водными растворами хлорида марганца(II) и хлорида цинка(II), причем даже весьма длительном ($\tau > 1$ ч), однако, никаких визуальных изменений окраски первоначальной матрицы не наблюдается.

Химический анализ раствора MnCl_2 после завершения контакта $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ -матрица/раствор свидетельствует о том, что даже при столь длительной его продолжительности сколько-нибудь заметных количеств ионов кадмия(II) в них не появляется, и это обстоятельство позволяет заключить, что ионный обмен в системе $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - MnCl_2 отсутствует. В системах же $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CoCl_2 , $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - NiCl_2 и $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CuCl_2 в контактировавших с $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ -матрицей растворах соответствующих хлоридов металлов обнаруживается Cd(II). Появление последнего отмечается также и в системе $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - ZnCl_2 , и несмотря на то, что визуальных изменений в ходе контакта иммобилизованная матрица/раствор здесь и не наблюдается, сомнений в наличии ионного обмена $\text{Cd}(\text{II}) \rightarrow \text{Zn}(\text{II})$ в данной системе нет. В то же время ни входящий в состав $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ CN⁻-анион, ни какие-либо возможные продукты его трансформации в водных растворах (аммиак, свободный азот, моно- или диоксид углерода) в контактирующих с кадмий(II)гексацианоферрат(II)ными имплантатами растворах MCl_2 для всех изучаемых нами ионов M(II) не регистрируются даже в следовых концентрациях, причем при любой продолжительности контакта. Отмеченное обстоятельство не дает оснований сомневаться в том, что входящие в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки в ходе контакта иммобилизованная матрица/раствор остаются неизменными. Данное обстоятельство позволяет постулировать для возникающих в результате контакта имплантат/раствор MCl_2 веществ общую формулу $\text{Cd}_n\text{M}_m\text{Fe}_k(\text{CN})_l$, где n, m, k, l – какие-либо положительные числа (не обязательно целые).



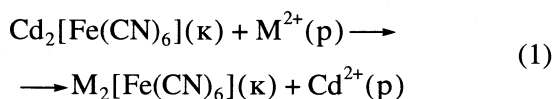
Кривые хемосорбции ионов а – Co(II), б – Ni(II), в – Cu(II), г – Zn(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кадмия(II) при $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л и а, в – $c_F = 0.40$ (1), 1.00 (2) и 1.90 моль/дм³ (3); б – $c_F = 0.30$ (1), 1.10 (2) и 1.90 моль/дм³ (3); г – $c_F = 0.35$ (1), 1.00 (2) и 1.60 моль/дм³ (3).

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции в изучаемых нами системах $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - MCl_2 показал, что в каждом из этих случаев возникает лишь одна фаза, и, следовательно, лишь один гексацианоферрат(II). При этом в системе $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - MnCl_2 рентгенограмма продукта контакта матрица/раствор совпадает с рентгенограммой исходного гексацианоферрата(II) кадмия(II), тогда как в системах $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CoCl_2 , $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - NiCl_2 , $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - CuCl_2 и $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ - ZnCl_2 имеет место существенное отличие между ними. Данные такого анализа, с одной стороны, дополнительно подтверждают факт отсутствия ионного обмена в первой из вышеуказанных систем и его наличие в четырех остальных, с другой – однозначно исключают предположение о том, что наблюдаемые явления в этих системах связаны лишь с процессами сорбции ионов M(II) гексацианоферратом(II) кадмия(II), а не с реакциями ионного обмена $\text{Cd}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{II})$ в кристаллической решетке $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ (в этом случае рентгенограммы продукта контакта $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ с любым

из изучаемых MCl_2 практически совпадали бы с таковыми для исходного гексацианоферрата(II) кадмия(II), чего в действительности отмечено лишь в одном случае).

Полученные нами экспериментальные данные, представленные на рисунке свидетельствуют о том, что для каждой из изучаемых систем $Cd_2[Fe(CN)_6]-MCl_2$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) уже при $\tau = 2-4$ мин величина α , достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных имплантатов раствором любого из указанных MCl_2 не претерпевают сколько-нибудь заметных изменений. Предельное значение степени сорбции (α_{max}), как и следовало ожидать с учетом полученных нами в [5-7] результатов по сорбции с использованием в качестве сорбента других желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II), существенно зависит от природы $M(II)$ и колеблется в пределах от нуля (Mn) до почти 47% (Ni), но тем не менее не зависит от концентрации $Cd_2[Fe(CN)_6]$ в полимерном массиве. Используя эти значения для соответствующих систем $Cd_2[Fe(CN)_6]-MCl_2$, можно показать, что экспериментальное соотношение числа атомов Cd к числу атомов Fe ($n : k$) для продуктов, образующихся в результате сорбции ионов $M(II)$ желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кадмия(II), составляет 1.44 (Co), 1.07 (Ni), 1.13 (Cu) и 1.49 (Zn). Указанное обстоятельство служит дополнительным аргументом пользу того, что во всех изучаемых нами системах (за исключением $Cd_2[Fe(CN)_6]-MnCl_2$) имеет место не просто физическая сорбция, а именно хемосорбция, сопровождаемая хотя бы частичным замещением $Cd(II)$ на $M(II)$ в узлах кристаллической решетки $Cd_2[Fe(CN)_6]$: ведь если отмечавшийся выше феномен сравнительно быстрого достижения постоянных значений оптических плотностей на кривых $\alpha(\tau)$ с ростом τ был бы обусловлен лишь процессом физической сорбции ионов $M(II)$ желатин-иммобилизованным $Cd_2[Fe(CN)_6]$, это соотношение было бы равно 2.00 или весьма близкой к нему величиной.

Как нетрудно показать, в соответствии с законом Гульдберга-Вааге константа равновесия валового процесса



определяется выражением

$$K_{298} = K_{s_{Cd_2[Fe(CN)_6]}} / K_{s_{M_2[Fe(CN)_6]}} \quad (2)$$

где K_{298} – вышеуказанная константа равновесия, K_s – константа растворимости соответствующего соединения при стандартных условиях. Для гексацианоферратов(II) же типа $M_2[Fe(CN)_6]$, как нетрудно заметить, имеет место общее соотноше-

ние $K_s = 4S^3$, где S – растворимость в моль/л, и с учетом хорошо известного из термодинамики соотношения

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_{298} \quad (3)$$

находим

$$\Delta G_{298}^\circ = -3RT \ln (S_{Cd}/S_M), \quad (4)$$

где S_{Cd} и S_M – растворимости $Cd_2[Fe(CN)_6]$ и $M_2[Fe(CN)_6]$ в воде соответственно.

Принимая во внимание, что величина S_{Cd} согласно представленным в [11] превышает растворимость моноядерных гексацианоферратов(II) $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и $Zn(II)$ типа $M_2[Fe(CN)_6]$, можно утверждать, что для любого из поименованных ионов $M(II)$ брутто-процесс (1) *термодинамически запрещен*. Аналогичное заключение можно сделать, рассчитав с использованием данных [12] значения энергии Гиббса ΔG_{298}° для данного процесса, которые составляют 1641.8 (Mn), 1302.1 (Co), 1684.0 (Ni), 1651.4 (Cu) и 1195.8 (Zn) кДж. С учетом этого обстоятельства неудивительно, что ни в одной из изученных нами систем $Cd_2[Fe(CN)_6]-MCl_2$, *полного* замещения ионов $Cd(II)$ на ионы $M(II)$ и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $M_2[Fe(CN)_6]$ не происходит. Но тот факт, что во всех этих системах, за исключением $Cd_2[Fe(CN)_6]-MnCl_2$, имеет место хотя бы частичное замещение $Cd(II) \longrightarrow M(II)$, говорит о том, что образующиеся в результате контакта $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матричных имплантатов с $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ (*dd*)гетероядерные гексацианоферраты(II) типа $Cd_nM_mFe_k(CN)_l$ обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным $Cd_2[Fe(CN)_6]$, так и с гексацианоферратом(II) “замещающего” иона d -элемента. Подобный феномен не следует, как нам кажется, считать чем-то неожиданным, тем более что уже довольно давно было подмечено, что гетероядерные гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион d -элемента $M(II)$, по своей устойчивости согласно представленным в монографии [11] довольно многочисленным данным обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II) $M_2[Fe(CN)_6]$.

Процесс ионного обмена $Cd(II) \longrightarrow M(II)$ в нашем случае протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [2, 3, 8]. Исходя из этого, можно ожидать, что он будет иметь место до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин-иммобилизованного координационного полимера $Cd_2[Fe(CN)_6]$ напряжения позволяют образующейся новой структуре

размещаться в этих пустотах. Поэтому замещение Cd(II) инородными ионами M(II) должно быть тем значительнее, чем сильнее различаются между собой типы элементарных ячеек $Cd_2[Fe(CN)_6]$ и $M_2[Fe(CN)_6]$ и ионные радиусы Cd(II) и M(II). Радиус иона Co(II) равен 0.78, Ni(II) – 0.74, Cu(II) – 0.80, Cd(II) – 0.99 Å кристаллические решетки гексацианоферратов(II) первых трех металлов имеют кубическую симметрию с федоровской группой $Fm\bar{3}m$ и близкими параметрами элементарных ячеек (9.93, 10.18 и 10.03 Å соответственно) [11].

Учитывая довольно значительное различие между радиусами ионов Cd(II) и “замещающих” ионов металлов, а также то, что в процессе ионного обмена $Cd(II) \rightarrow M(II)$ происходит перестройка первоначальной тетрагональной решетки $Cd_2[Fe(CN)_6]$ в кубическую, можно ожидать, что степень подобного замещения будет тем выше, чем больше параметр a элементарной ячейки монокристаллического гексацианоферрата(II) $M_2[Fe(CN)_6]$ “замещающего” иона металла M(II). Поскольку a возрастает в ряду для Ni(II) > Cu(II) > Co(II) [11], то наиболее значительная степень замещения Cd(II) \rightarrow M(II) следует ожидать в случае Ni(II), наименее значительной – в случае Co(II). Экспериментальные данные по степени сорбции в системах $Cd_2[Fe(CN)_6]-CoCl_2$, $Cd_2[Fe(CN)_6]-NiCl_2$ и $Cd_2[Fe(CN)_6]-CuCl_2$ находятся в хорошем согласии с этим прогнозом. Гексацианоферраты(II) цинка(II) и кадмия(II) не изоструктурны между собой [11, 13] и их кристаллические решетки имеют разные федоровские группы симметрии, и потому можно ожидать, что α_{max} в системе $Cd_2[Fe(CN)_6]-ZnCl_2$ не должна быть значительной. Экспериментальные данные подтверждают такой вывод. Аналогичное структурное различие имеет место и между $Mn_2[Fe(CN)_6]$ и $Cd_2[Fe(CN)_6]$, и потому можно было бы ожидать, что в системе $Cd_2[Fe(CN)_6]-MnCl_2$ также будет наблюдаться ионный обмен $Cd(II) \rightarrow Mn(II)$, пусть и в незначительной степени. Однако, как уже указывалось выше, каких-либо химических процессов при контакте $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матричных имплантатов с водными растворами $MnCl_2$ наблюдать не удалось. Можно полагать, что причиной тому является электронная конфигурация Mn(II) (d^5) и относительно высокая степень ионности его соединений, которые делают замещение Cd(II) \rightarrow Mn(II) невыгодным.

Все вышеописанное относится к тому случаю, когда в качестве полимерного связующего $Cd_2[Fe(CN)_6]$ -полимер-иммобилизованной матрицы желатина использовалась такая его разновидность, как желатин инертный. Аналогичные описанным выше эксперименты, поставленные нами при использовании в качестве связующего исходной других разновидностей желатина (в частности т.н. активных и фталоильного) показали, что замена одного типа желатина на другой в нашем случае никак не сказывается ни на одном из приведенных выше результатов и в количественном отношении они различаются друг от друга в пределах ошибки эксперимента. Отмеченное обстоятельство позволяет сделать заключение, что желатин решающего вклада в процесс хемосорбции не вносит.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии Наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (коды проектов № 07-7.4-07/2001(Ф) и 07-7.4-166/2003(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов О.В. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
2. Михайлов О.В. // Российский хим. журнал. 2000. Т. XXIV. № 3. С. 70.
3. Михайлов О.В. // Хим. технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
4. Михайлов О.В. // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
5. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 917.
6. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1616.
7. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2212.
8. Михайлов О.В. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 10. С. 750.
9. Михайлов О.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 874.
10. Mikhailov O.V. // Indian J. Chem. (A), 1991. V. 30. № 3. P. 252.
11. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
12. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. Вып. 6. 369 с.
13. Кузнецов В.Г., Попова З.В., Сейфер Г.Б. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 8. С. 2077.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2+539:192

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДХЛОРСИЛАНОВ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА

© 2004 г. Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. Г. Гребенюк, В. В. Лобанов

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net

Поступила в редакцию 24.10.2003 г.

С помощью метода ИК-спектроскопии, а также на основании результатов квантово-химических расчетов установлен ряд активности гидридхлорсиланов общей формулы $Cl_nSi(CH_3)_{3-n}H$ ($n = 1-3$) в реакции с изолированными гидроксильными группами поверхности кремнезема. Выяснены причины различий реакционной способности гидридхлорсиланов.

Кремнеземы с функциональными Si–H-группами применяются для приготовления гетерогенных катализаторов, а также в качестве хроматографических носителей и специфических адсорбентов [1–3]. Наиболее простым и используемым методом введения кремнийгидридных групп в поверхностный слой диоксида кремния является хемосорбция гидридхлорсиланов. В связи с этим представляет интерес выяснение особенностей и закономерностей химического взаимодействия гидридхлорсиланов общей формулы $Cl_nSi(CH_3)_{3-n}H$ ($n = 1-3$) с поверхностью кремнезема.

В работе [4] выполнен квантово-химический анализ структур поверхности кремнезёмов, модифицированных трихлорсиланом. Авторы показали, что строение моно- и бидентатных поверхностных соединений, которые образуются при взаимодействии трихлорсилана с силанольными группами, определяется микроструктурой поверхности кремнезема (типом силанольных групп и расстоянием между ними), а также релаксацией кремний-кислородной матрицы.

Цель настоящей работы – изучение реакционной способности трихлорсилана, метилдихлорсилана и диметилхлорсилана по отношению к поверхности кремнезема экспериментальными методами, а также квантово-химическое моделирование строения структур и энергетики их образования при взаимодействии этих силанов с поверхностью кремнезема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аморфный пирогенный кремнезем – аэросил марки А-300 с удельной поверхностью 300 м²/г. Трихлорсилан и метилдихлорсилан очищали перегонкой, а диметилхлорсилан фирмы “Merk” (Germany) применяли без дополнительной очистки. Контроль за протеканием

химических реакций на поверхности кремнезема осуществляли методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИКС-29, область регистрации 4200–1200 см⁻¹, масса пластинок аэросила 20–30 мг).

Взаимодействие насыщенных паров трихлор-, метилдихлор- и диметилхлорсиланов со спрессованными пластинками аэросила, вакуумированного при 600, 400 и 200°C, осуществляли в спектральной кювете с флюоритовыми стеклами в интервале температур 22–400°C в течение 1 ч с последующим термовакuumированием продуктов реакции и избытка реагента.

При квантово-химическом моделировании использовали кластерное приближение [5]. Все расчеты были выполнены методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении PM3 [6, 7] с помощью программы [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта гидридхлорсиланов при комнатной температуре с поверхностью кремнезема ИК-спектр диоксида кремния претерпевает следующие изменения: уменьшается оптическая плотность полосы поглощения свободных силанольных групп (3750 см⁻¹) и появляются новые полосы поглощения, относящиеся к органохлорсилановым группам (рис. 1): 2270 см⁻¹ (ν Si–H) для трихлорсилана, 2205 (ν Si–H), 2985, 2930 см⁻¹ (ν C–H) для метилдихлорсилана и 2160 (ν Si–H), 2970, 2910 см⁻¹ (ν C–H) для диметилхлорсилана [9]. Это свидетельствует о химическом взаимодействии гидридсиланов с силанольными группами поверхности диоксида кремния. С повышением температуры реакции гидридхлорсиланов с кремнеземом степень прививки гидридсилановых групп увеличивается: в ИК-спектре возрастает

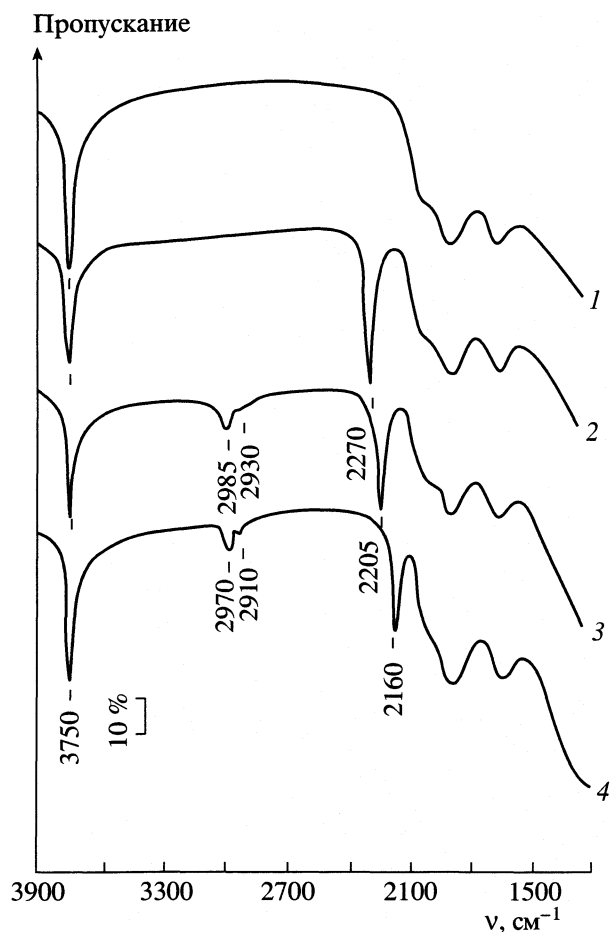
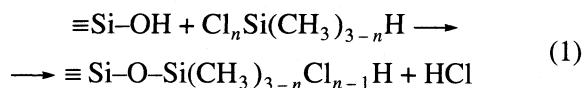


Рис. 1. ИК-спектры аэросила, вакуумированного при 600°C в течение 2 ч (1), и после взаимодействия с трихлор- (2), метилдихлор- (3) и диметилхлорсиланами (4) при комнатной температуре в течение 1 ч с последующим вакуумированием при 300°C в течение 1 ч.

величина оптической плотности полос поглощения привитых групп, а величина оптической плотности полосы поглощения изолированных гидроксильных групп уменьшается.

Нами были установлены существенные различия активности гидридхлорсиланов в реакции со свободными OH-группами поверхности кремнезема. Критерием реакционной способности гидридсиланов по отношению к силанольным группам поверхности диоксида кремния:



служила средняя скорость реакции электрофильного замещения ($S_E t$):

$$v = -\frac{(c_{\text{Si-OH}} - c_{\text{Si-OH}}^0)}{t - t_0},$$

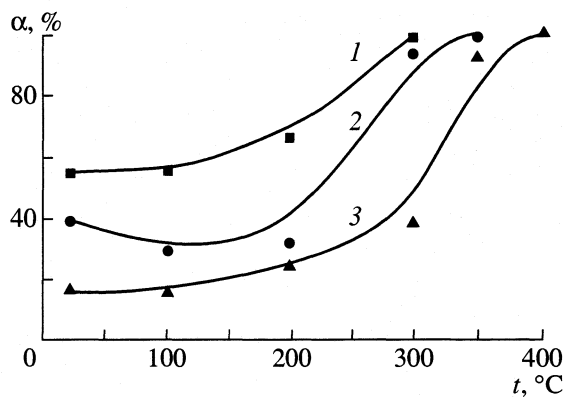


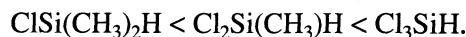
Рис. 2. Степень участия (α) свободных силанольных групп поверхности кремнезема, вакуумированного при 600°C, в реакции с трихлор- (1), метилдихлор- (2) и диметилхлорсиланами (3) в зависимости от температуры реакции.

где $c_{\text{Si-OH}}^0$ и $c_{\text{Si-OH}}$ – концентрация силанольных групп до и после взаимодействия поверхности кремнезема с гидридхлорсиланами; $(t - t_0)$ – время протекания реакции.

Среднюю скорость реакции определяли как степень участия α изолированных гидроксильных групп поверхности кремнезема во взаимодействии с гидридхлорсиланами в течение 1 ч при постоянной температуре. Величину α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{D_{\text{O-H}}^0 - D_{\text{O-H}}}{D_{\text{O-H}}^0} \times 100,$$

где $D_{\text{O-H}}^0$ и $D_{\text{O-H}}$ – оптические плотности полосы поглощения изолированных гидроксильных групп 3750 cm^{-1} до и после реакции. Так, например, степень участия изолированных гидроксильных групп поверхности кремнезема в реакции с трихлор-, метилдихлор- и диметилхлорсиланами при комнатной температуре составляет 55, 39 и 16% соответственно, а полное вовлечение свободных OH-групп кремнезема в реакцию происходит при 300, 350 и 400°C (рис. 2). Таким образом, гидридхлорсиланы по активности в реакции с OH-группами кремнезема можно расположить в ряд:



Аналогичный ряд активности сохраняется и в случае взаимодействия этих гидридсиланов с поверхностью кремнезема, вакуумированного при 400 и 200°C. Так как взаимодействие гидридхлорсиланов с диоксидом кремния осуществлялось в одинаковых условиях, то различия их активности можно связать с природой заместителей у атома кремния. Действительно, между степенью замещения α и константами Гафта σ_i^* , представляющими

Таблица 1. Состав и вычисленные значения энтальпии (ккал/моль) образования кластеров, моделирующих исходную и модифицированную поверхность кремнезема

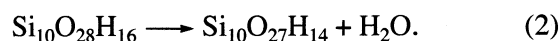
Структура	$-\Delta_f H$, ккал/моль	Структура	$-\Delta_f H$, ккал/моль
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₆	2641.2	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiH(CH ₃)Cl, B	2728.3
Si ₁₀ O ₂₇ H ₁₄	2586.4	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiH(CH ₃) ₂ , B	2693.2
HSiCl ₃	112.7	Si ₁₀ O ₂₇ H ₁₃ SiHCl ₂ , D	2705.1
HSi(CH ₃)Cl ₂	88.9	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃)Cl, D	2672.9
HSi(CH ₃) ₂ Cl	63.2	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃) ₂ , D	2637.7
HCl	20.5	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiHCl ₂ , T	2705.7
H ₂ O	53.4	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃)Cl, T	2673.2
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiHCl ₂ , R	2758.3	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃) ₂ , T	2637.8
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiH(CH ₃)Cl, R	2723.9	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiHCl ₂ , F	2703.9
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiH(CH ₃) ₂ , R	2691.5	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃)Cl, F	2672.2
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₅ SiHCl ₂ , B	2758.3	Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₃ SiH(CH ₃) ₂ , F	2637.5

собой меру индуктивного влияния заместителей на реакционный центр (атом кремния гидридсилана), наблюдается удовлетворительная корреляция: чем больше суммарный индуктивный эффект заместителей $\Sigma\sigma_i^*$, тем более активным является гидридхлорсилан в реакции со свободными OH-группами поверхности кремнезема.

В табл. 1 и 2 приведены результаты квантово-химических расчетов строения и энергетики образования структур при хемосорбции гидридхлорсиланов на поверхности кремнезема. В качестве исходной модели поверхности гидроксильно-диоксида кремния был выбран глобульный кластер состава Si₁₀O₂₈H₁₆, который имеет адамантаноподобную структуру, свойственную β-критобалиту, и характеризуется наличием изолированных (позиция R) и геминальных (позиция B) си-

ланольных групп (рис. 3). В этой структуре присутствуют только двенадцатичленные кремний-кислородные циклы, и поэтому напряжения каркаса практически нет.

Процесс дегидроксилирования моделировали отщеплением молекул воды от двух соседних гидроксильных групп (по одной из числа геминальных):



Этот процесс эндотермический, однако, тепловой эффект реакции небольшой ($\Delta H = 1.4$ ккал/моль), поэтому можно допустить, что процесс может осуществляться уже при умеренном нагревании. Образованный кластер (рис. 4) содержит стерически напряженный шестичленный цикл с изолированными силанольными группами (позиция D), а также малонапряженный десятичленный цикл, который имеет общий участок Si–O–Si с вышеуказанным циклом; он содержит атом кремния с двумя геминальными OH-группами, а также две изолированные силанольные группы (позиция T). Двенадцатичленные циклы, которые сохраняются в этой модели, объединяются еще одной изолированной силанольной группой (позиция F, которая совпадает с позицией R в исходном кластере).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что энтальпия реакции (1) существенно уменьшается (по абсолютной величине) в приведенном выше ряду активности гидридхлорсиланов по отношению к OH-группам, причем в случае исходного кремнезема реакция всегда экзотермическая, а химическое взаимодействие с геминальными OH-

Таблица 2. Рассчитанные значения энтальпии реакции гидридхлорсиланов с кластерами, моделирующими поверхность кремнезема (ккал/моль)

Кластер	Позиция	HSiCl ₃	HSi(CH ₃)Cl ₂	HSi(CH ₃) ₂ Cl
Si ₁₀ O ₂₈ H ₁₆	R	-24.8	-14.2	-7.0
	B	-24.8	-18.7	-8.7
Si ₁₀ O ₂₇ H ₁₄	D	-6.0	2.3	12.4
	T	-6.3	2.0	12.3
	F	-4.8	3.1	12.6

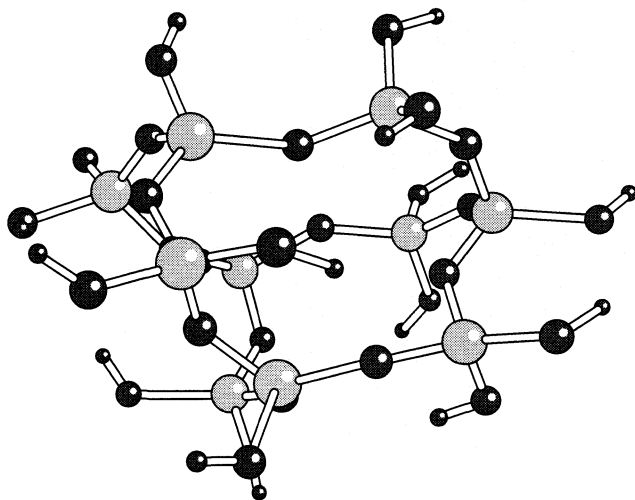


Рис. 3. Кластерная модель исходной гидроксильной поверхности кремнезема.

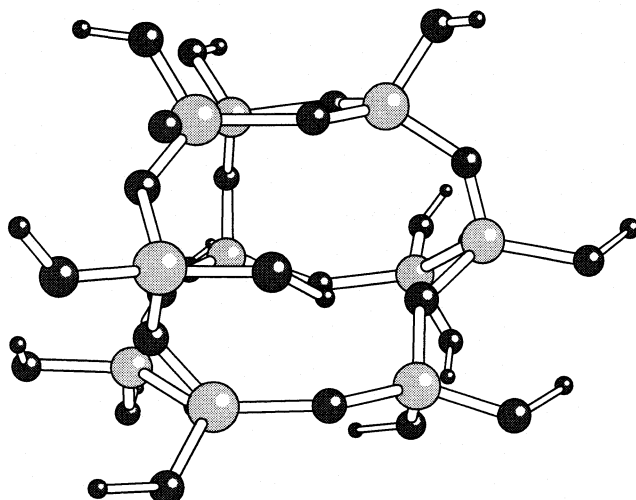
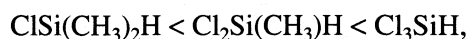


Рис. 4. Кластерная модель частично гидроксильной поверхности кремнезема.

группами энергетически несколько выгоднее, чем с изолированными гидроксильными группами (позиция R).

При переходе к модели частично дегидроксилированной поверхности упомянутое соотношение сохраняется, однако, реакция остается энергетически выгодной лишь в случае трихлорсилана. Вместе с тем, необходимо отметить, что использованная нами модель кремнезема очень небольшая, поэтому можно надеяться, что в случае увеличения ее размеров эффект дегидроксилирования будет менее заметным, и экзотермичность реакции будет наблюдаться и для других гидридхлорсиланов.

Таким образом, установлено, что реакционная способность гидридхлорсиланов по отношению к свободным OH-группам поверхности кремнезема увеличивается в ряду:



что согласуется с индуктивным влиянием заместителей на реакционный центр молекулы гидридхлорсиланов.

С помощью квантово-химических расчетов термических эффектов изучаемых реакций установлено, что энергетически наиболее выгодно

взаимодействие свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема с трихлорсиланом, а наименее выгодно – с диметилхлорсиланом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олексенко Л.П., Белякова Л.А., Яцимирский В.К. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 3. С. 170.
2. Golding R.D., Barry A.J., Burke M.F. // J. Chromatogr. 1987. V. 384. P. 105.
3. Reed-Mundell J.J., Nadkarni D.V., Kunz J.M. et al. // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 9. P. 1655.
4. Лыгин В.И., Пащенко К.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2107.
5. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. // Структура молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). М.: ВИНТИ, 1984. Т. 9. С. 3.
6. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
7. Stewart J.J.P. // Ibid. 1989. V. 10. № 2. P. 221.
8. Пилипенко А.Т., Заец В.А., Хаврюченко В.Д., Фалендыш Е.Р. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 155.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 320 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.53

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ ФЛЮИДОВ В ГРАФИТОВОЙ МЕЗОПОРЕ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ

© 2004 г. А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле изучена адсорбция бинарной смеси метан–“неон” в графитовой поре квадратного сечения $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$ при температуре 111 К. По полученным данным построена фазовая диаграмма этой системы (с линией фазовых равновесий жидкость–пар, оканчивающейся критической точкой, и с областью кристаллической фазы). Для чистого адсорбированного “неона” была получена непрерывная изотерма, тогда как для чистого метана на изотерме были выявлены участки, соответствующие трем фазам: пару, жидкости и кристаллу.

Поведение многокомпонентных систем в пористой среде представляет интерес в связи с тем, что знание селективной адсорбции важно при разработке и проведении различных технологических процессов, связанных, в частности, с разделением и очисткой веществ. Компьютерное моделирование позволяет выявить молекулярные механизмы, определяющие селективность адсорбента. Однако на данный момент имеется ограниченное число работ по моделированию смесей в пористых системах [1–11]. Основной задачей этих работ было изучение структур смесей, адсорбированных в щелевидных [2–7] и цилиндрических порах [8–11]. Поры многоугольных сечений рассматривались только в связи с изучением в них адсорбции чистых флюидов [12–16]. Данная работа посвящена изучению адсорбции бинарной смеси простых флюидов в поре квадратного сечения для выяснения условий, при которых один из компонентов может вытесняться другим, что позволит судить об условиях селективности адсорбента по отношению к разным компонентам при различных условиях.

Все расчеты были выполнены методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле [17]. Изучалась адсорбция бинарного раствора сферических молекул, взаимодействия между которыми описывались потенциалом Леннард-Джонса Φ_{L} с конечным радиусом взаимодействия r_c :

$$\Phi_{ff}(r_{ij}) = \begin{cases} \Phi_{\text{L}}(r_{ij}), & \text{если } r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & \text{если } r_{ij} > r_c, \end{cases}$$

$$\Phi_{\text{L}}(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

где r_{ij} – расстояние между центрами двух взаимодействующих частиц, ϵ и σ – энергетический и геометрический параметры потенциала Леннард-

Джонса. Параметры потенциала, описывающего взаимодействие молекул первого компонента, отвечают метану. Вторым компонентом является модельным, и для него энергетический параметр потенциала Леннард-Джонса в ~ 2 раза меньше, чем для метана, а геометрический параметр меньше по сравнению с метаном на $\sim 15\%$. Это приводит к тому, что второй компонент слабо адсорбируется в поре графита. Для простоты в дальнейшем будем называть этот компонент “неоном”. Метод расчета адсорбционного потенциала Φ_{sf} дан в [18], конечная формула для поры прямоугольного сечения приведена в [15]. Потенциальная энергия частицы адсорбата в поре представляется суммой парных взаимодействий флюид–флюид Φ_{L} и твердое тело–флюид Φ_{sf} . Параметры взаимодействия метан–метан, “неон”–“неон” и углерод–углерод (для расчета адсорбционного потенциала Φ_{sf}) даны в таблице. Все смешанные взаимодействия рассчитывались по правилу Лорентца–Бертелло.

Изотермы адсорбции были рассчитаны при температуре 111 К ($0.75 \epsilon_{\text{CH}_4}/k_B$), что почти соответствует тройной точке для метана (111.66 К). Для модельного “неона” эта температура является

Параметры межчастичных потенциалов

Взаимодействие	ϵ/k_B , К	σ , нм	Ссылка
CH ₄ –CH ₄	148.1	0.3730	[19]
“неон”–“неон”	78.2	0.3166	–
C–C	28.0	0.340	[18]

Примечание. Дополнительные параметры для адсорбционного потенциала [18]: частичная плотность $\rho = 114 \text{ нм}^{-3}$, межслоевое расстояние $\Delta = 0.335 \text{ нм}$; k_B – постоянная Больцмана.

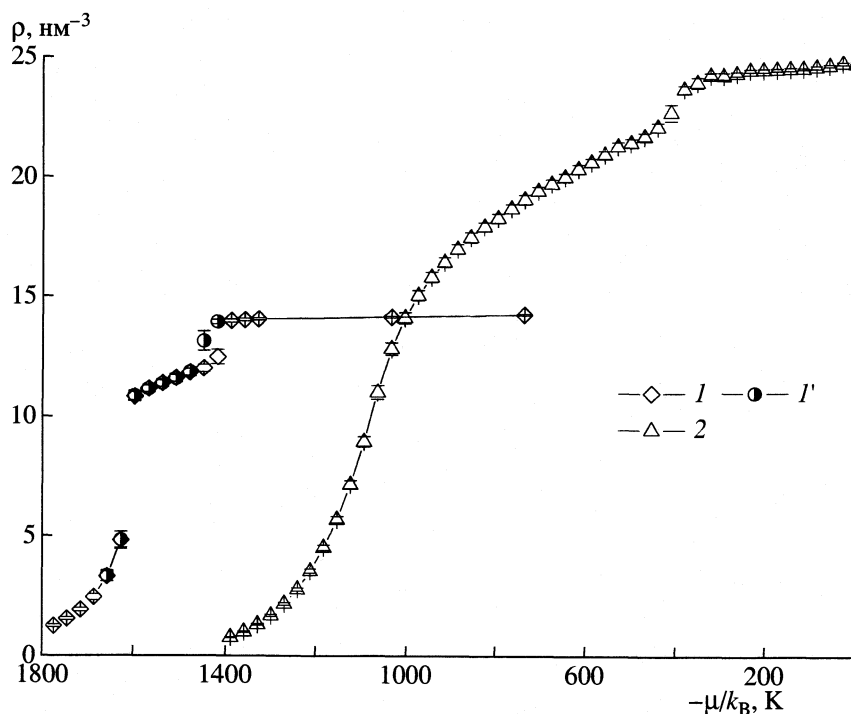


Рис. 1. Изотермы адсорбции чистых метана (1, 1') и “неона” (2) в графитовой поре квадратного сечения $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$ при 111 К (ρ – частичная плотность, μ/k_B – приведенный химический потенциал). Для метана приведены изотермы адсорбции (1) и десорбции (1').

ся за критической, так как для метана $T_{кр} = 191 \text{ К}$, а для “неона” – в ~ 2 раза меньше. Основной ячейкой моделирования был параллелепипед, на ячейку вдоль оси поры накладывались периодические граничные условия. Перпендикулярное оси поры сечение представляло собой квадрат размером $6\sigma_{\text{CH}_4} \times 6\sigma_{\text{CH}_4}$, длина ячейки вдоль оси поры составляла $15\sigma_{\text{CH}_4}$. Максимальная величина шага смещения для молекулы метана была равна $0.15\sigma_{\text{CH}_4}$ и для атома “неона” $0.20\sigma_{\text{Ne}}$. Эти значения были выбраны с таким расчетом, чтобы доля принятых шагов смещения от общего числа шагов смещения была $\sim 50\%$. Радиус r_c был равен $5\sigma_{\text{CH}_4}$ при расчете энергии взаимодействия молекулы метана с окружением и $5\sigma_{\text{CH}_4-\text{Ne}}$, если центральной частицей был атом “неона”. Шаги смещения молекул, их вброса и выброса в большом каноническом ансамбле осуществлялись с равной частотой, сорт вбрасываемой или выбрасываемой молекулы задавался случайным образом.

Длина нестационарного участка траектории цепи Маркова была не менее 20 млн. конфигураций (не менее 50 тыс. конфигураций на частицу адсорбата), усреднение велось по последним 45 млн. конфигураций. Следует отметить, что для смесей, несмотря на кажущуюся простоту образующих их компонентов, для достижения стацио-

нарного значения состава смеси необходимо генерировать очень длинные цепи Маркова. В случае однокомпонентных флюидов для установления стационарного значения плотности достаточно 50 тыс. простых шагов (вброса, выброса и смещения) на частицу. В случае смеси стационарное значение плотности также устанавливается быстро, но для достижения стационарного значения состава необходимо генерировать цепи в ~ 4 раза длиннее.

Изотермы адсорбции чистых компонентов при температуре 111 К представлены на рис. 1. Как и ожидалось, для “неона” (кривая 2) получена непрерывная в средней области химического потенциала изотерма адсорбции, характерная для флюида при за критической температуре. В области высоких значений химического потенциала и плотности на изотерме имеется разрыв, соответствующий переходу флюида в упорядоченное кристаллическое состояние. Меньший по сравнению с молекулой метана размер атома “неона” приводит к тому, что предельная плотность “неона” в ~ 1.5 раза больше, чем предельная плотность метана. Адсорбция метана сопровождается двумя фазовыми переходами (кривая 1): капиллярной конденсацией при $\mu_{\text{CH}_4}/k_B \approx -1600 \text{ К}$ и кристаллизацией при $\mu_{\text{CH}_4}/k_B \approx -1450 \text{ К}$. Петли гистерезиса при капиллярной конденсации не наблюдается,

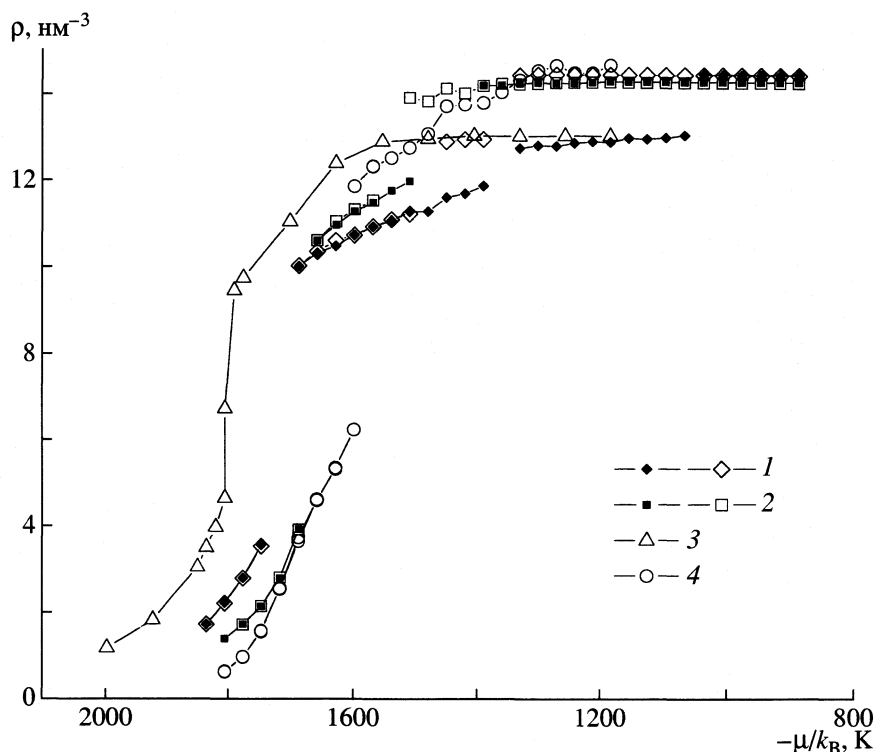


Рис. 2. Изотермы адсорбции чистого метана в углеродных порах различных сечений при 111 К: 1 – прямоугольное сечение $14.9 \times 29.8 \text{ \AA}^2$, 2 – квадратное сечение $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$, 3 – треугольное сечение со стороной 29.8 \AA , 4 – круглое сечение радиуса 14.2 \AA .

но обнаружен гистерезис плотности при фазовом переходе жидкость–кристалл. Монослойного заполнения, предшествующего капиллярной конденсации, получающегося для плоских пор, обнаружено не было.

В работах [12–16] исследовалась адсорбция чистого леннард-джонсовского флюида в каналонидных порах разной формы при постоянном значении периметра поры. На рис. 2 приведены данные [16]. На изотермах адсорбции метана в порах круглого, квадратного и прямоугольного сечений имеются разрывы, благодаря чему можно выделить несколько участков. В области газоподобного состояния адсорбата степень заполнения при одном и том же химическом потенциале увеличивается в ряду: пора круглого сечения < квадратного < прямоугольного. Это вполне согласуется с тем, что глубина среднего адсорбционного поля пристеночной области (где и происходит концентрирование адсорбата) увеличивается в том же ряду.

В области жидкоподобного состояния степень заполнения увеличивается в ряду: пора прямоугольного сечения < квадратного < круглого < треугольного, что для всех пор (за исключением поры треугольного сечения) можно объяснить увеличением объема при переходе от одной поры к другой. В порах прямоугольного и квадратного

сечения получены кристаллические фазы, причем в случае поры прямоугольного сечения может наблюдаться несколько кристаллических фаз, что объясняется несоразмерностью равновесного расстояния между двумя молекулами флюида линейным размером базовой ячейки. Только для поры треугольного сечения получена непрерывная изотерма с областью резкого изменения плотности адсорбированного метана. Это свидетельствует о том, что критическая температура метана в этой поре $\sim 111 \text{ К}$. Особое положение поры треугольного сечения по сравнению с другими объясняется более сильным средним адсорбционным полем в ней.

Адсорбционная система метан–“неон” изучалась в графитовой поре квадратного сечения при температуре 111 К во всем интервале составов смеси. Выбор квадратной поры обусловлен тем, что такие поры оказались наиболее типичными, как это было показано на примере адсорбции чистого метана. Так, для них на изотермах адсорбции, с одной стороны, проявляются все типы фазовых переходов, а с другой стороны, имеется только одна кристаллическая фаза в отличие от поры прямоугольного сечения, для которой может появиться несколько твердых фаз. Для исследуемой системы получен набор изотерм, вдоль которых либо химический потенциал метана ос-

тавался постоянным, но варьировалось значение химического потенциала “неона”, либо наоборот при постоянном химическом потенциале “неона” варьировался химический потенциал метана. По рассчитанным изотермам была построена фазовая диаграмма системы (рис. 3). Сплошными линиями отмечены двухфазные равновесия жидкость–пар VL и жидкость (флюид)–кристалл LS. Линия VL оканчивается критической точкой С, область кристаллической фазы отмечена буквой S. На диаграмму также нанесены линии постоянного состава (штриховые линии), проведенные через каждые 9 мол. %. В области высоких значений химического потенциала “неона” адсорбированная смесь представляет собой чистый “неон” (в пределах точности эксперимента).

В исследованной области параметров состояния, как видно из фазовой диаграммы системы (рис.3), для смесей, богатых метаном (от 0 до ~18 мол. % “неона”), наблюдаются три фазы и два перехода между ними – капиллярная конденсация и кристаллизация (химический потенциал “неона” μ_{Ne}/k_B изменяется от -1400 К до -1200 К). По мере увеличения в смеси концентрации “неона” разность плотностей равновесных пара и жидкости уменьшается, и для смеси состава ~50 мол. % “неона” становится нулевой – различия флюидных фаз более не наблюдается, на фазовой диаграмме появляется критическая точка. Для смесей, более богатых “неоном”, получается только одна флюидная фаза. По мере приближения к критической точке флуктуации плотности, энергии и состава резко возрастают (в машинном эксперименте с конечной ячейкой смоделировать критическую фазу, согласно современным взглядам на критическое состояние, нельзя). В эксперименте при указанных выше условиях были получены наибольшие флуктуации термодинамических величин. Эту точку С ($\mu_{\text{Ne}}/k_B = -1213.6$ $\mu_{\text{CH}_4}/k_B = -1628.0$) можно считать критической, состав смеси в ней 50 мол. %. Переход в кристаллическое состояние наблюдался только для смесей составов ниже 20 мол. % “неона” в исследованной области параметров состояния.

Об эффекте, вызванном добавлением закритического компонента “неона” к метану, можно судить на основе сравнения изотерм адсорбции чистого метана и бинарной системы метан – “неон” (рис. 1, кривая I и рис. 4 и 5). Закономерности добавления “неона” (закритического компонента) к метану хорошо видны также на изменении общих и парциальных изотерм адсорбции (рис. 4 и 5). На рис. 4 приведены общие и парциальные изотермы адсорбции при постоянном химическом потенциале “неона” и при изменении содержания метана (изотермы построены вдоль линий постоянного химического потенциала “неона”). На рис. 5

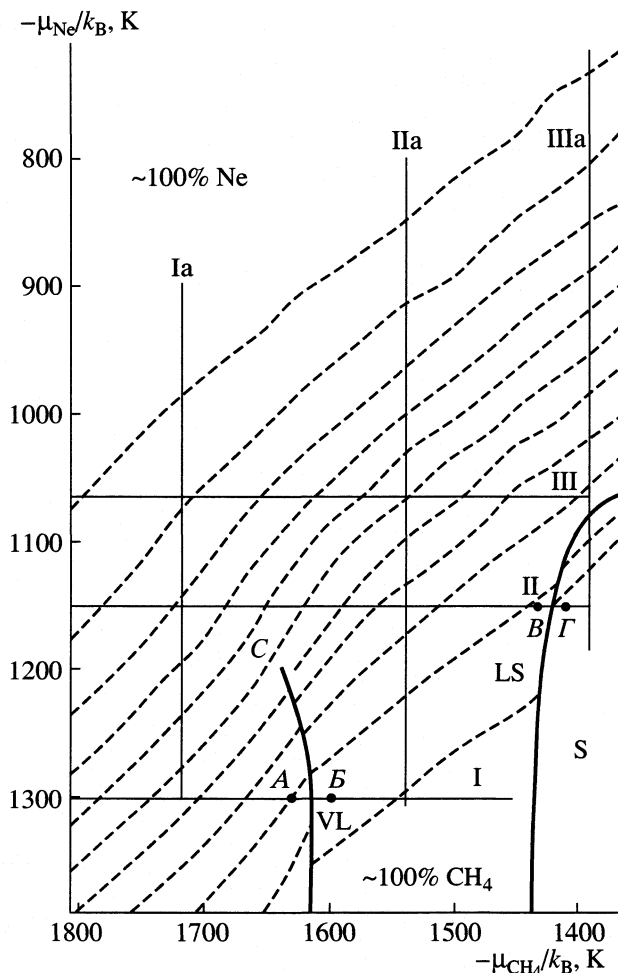


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы метан–“неон”–графитовая пора квадратного сечения $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$ при 111 К (жирные сплошные линии – линии фазовых равновесий: VL – жидкость–пар, LS – жидкость–твердое, С – критическая точка равновесия жидкость–пар; S – поле кристаллической фазы; линии постоянного состава нанесены штрихами).

даны изотермы адсорбции при постоянном химическом потенциале метана и при изменении содержания “неона”.

Рис. 4 соответствует сечениям I, II, III на фазовой диаграмме (рис. 3). Как видно из рис. 4а, изотерма адсорбции при этих условиях близка к изотерме адсорбции чистого метана (рис. 1, кривая I), однако, в случае бинарной системы наблюдается только один фазовый переход – капиллярная конденсация. При этом как для чистого метана, так и для бинарной системы капиллярная конденсация происходит при одних и тех же значениях химического потенциала метана (скачок плотности при капиллярной конденсации наблюдается при изменении μ_{CH_4}/k_B от -1625 до -1600 К). Однако при этом плотности чистого метана и бинарной систе-

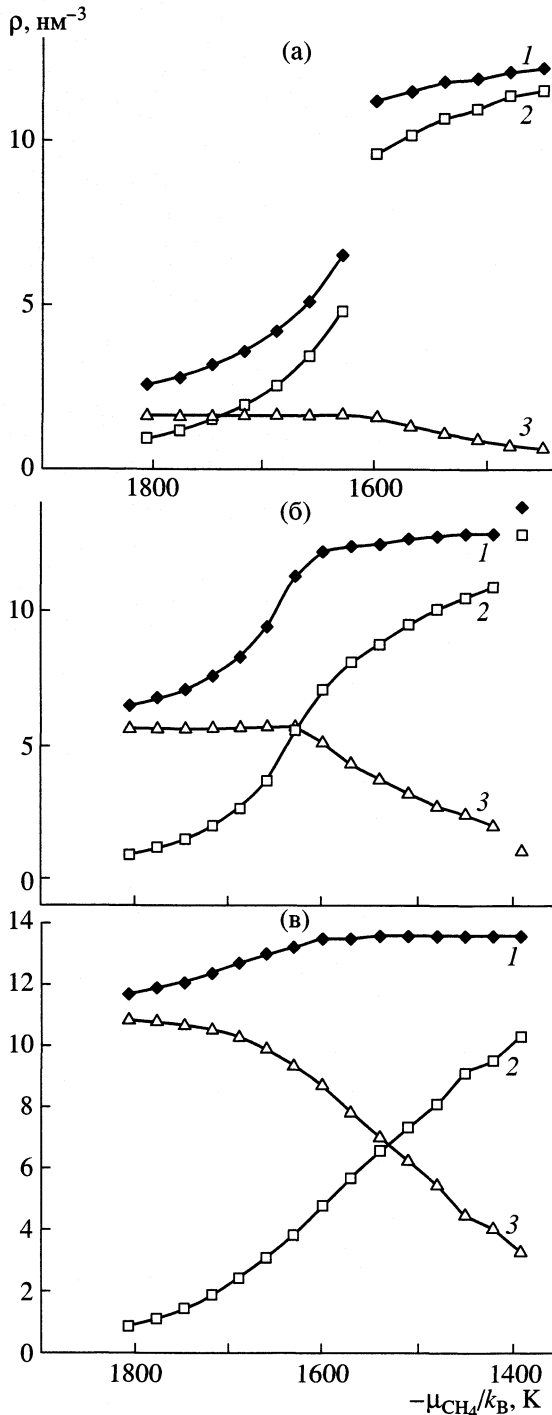


Рис. 4. Общая изотерма адсорбции (1) и парциальные изотермы метана (2) и “неона” (3) в углеродной поре квадратного сечения $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$ при 111 К и фиксированном значении химического потенциала “неона” $\mu_{\text{Ne}}/k_B = -1302.4$ (а), -1154.4 (б), и -1065.6 К (в).

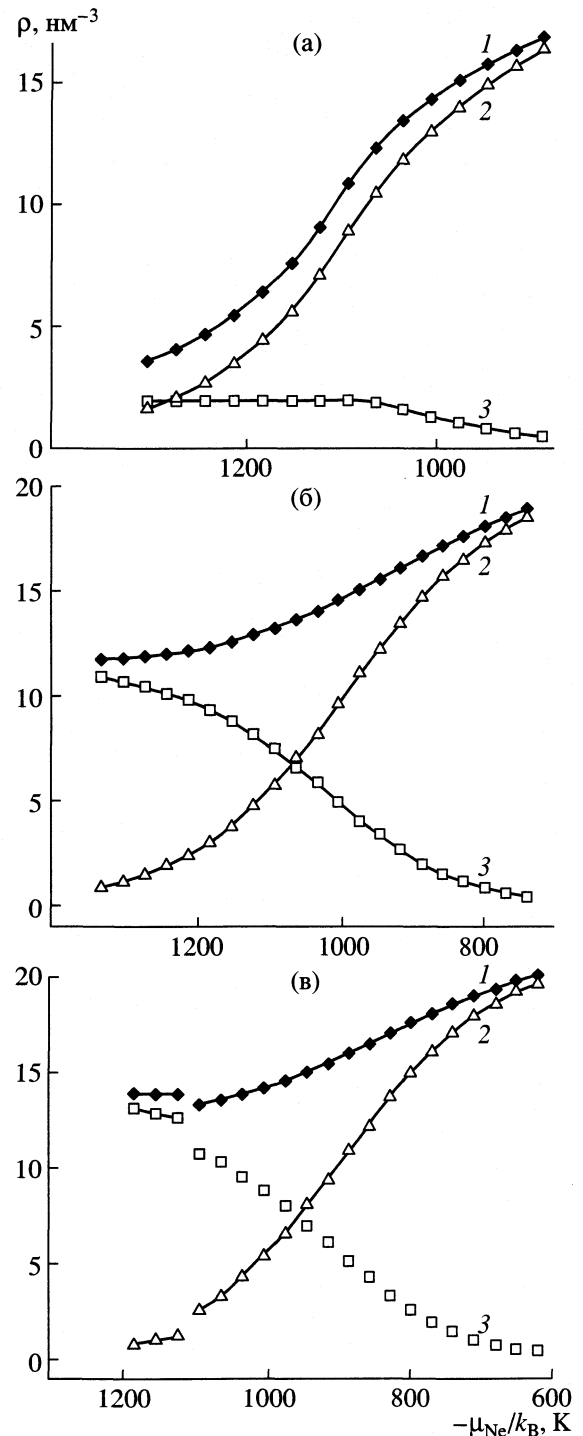


Рис. 5. Общая изотерма адсорбции (1) и парциальные изотермы метана (2) и “неона” (3) в углеродной поре квадратного сечения $22.4 \times 22.4 \text{ \AA}^2$ при 111 К и фиксированном значении химического потенциала метана $\mu_{\text{CH}_4}/k_B = -1716.8$ (а), -1539.2 (б) и -1391.2 К (в).

мы в точках фазового перехода различны. Наибольшие изменения отвечают началу капиллярной конденсации: если для чистого метана плот-

ность $\rho_{\text{CH}_4} = 4.9 \text{ nm}^{-3}$, то в начале конденсации бинарной системы $\rho = 6.7 \text{ nm}^{-3}$, причем плотность метана в бинарной смеси практически совпадает с

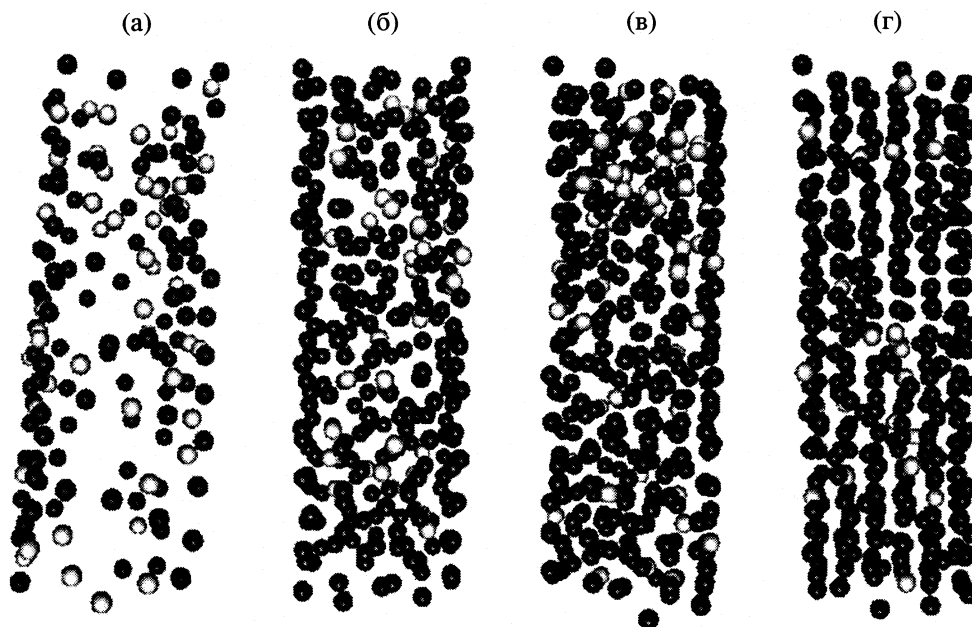


Рис. 6. Мгновенные конфигурации, соответствующие различным состояниям на фазовой диаграмме (рис. 3) и отвечающие точкам А (а), Б (б), В (в) и Г (г).

плотностью чистого метана (4.8 нм^{-3}). В точке окончания капиллярной конденсации изменения плотности не так значительны: для чистого метана плотность $\rho_{\text{CH}_4} = 10.8 \text{ нм}^{-3}$, а для бинарной системы $\rho = 11.3 \text{ нм}^{-3}$. При этом вклад метана в общую плотность равен только 9.6 нм^{-3} , что свидетельствует о существенном влиянии “неона” на конденсацию бинарной смеси.

Адсорбция “неона” практически не меняется с изменением химического потенциала метана до точки капиллярной конденсации, а затем постепенно уменьшается. В этих условиях вклад “неона” в общую изотерму адсорбции оказывается незначительным. Для иллюстрации наличия фазового перехода жидкость–пар в этой системе на рис. 6 представлены мгновенные конфигурации системы в газообразном (рис. 6а) и жидком (рис. 6б) состояниях (эти состояния отвечают точкам А и Б на фазовой диаграмме рис. 3). При увеличении концентрации “неона” в растворе (рис. 4б) на общей изотерме адсорбции в средней области химических потенциалов метана изотерма адсорбции становится гладкой, т.е. исчезает фазовый переход жидкость–пар. Однако появляется фазовый переход жидкость – твердое тело при $\mu_{\text{CH}_4}/k_B = -1420 \text{ К}$.

Точно также ведет себя и парциальная изотерма адсорбции метана при увеличении химического потенциала этого компонента. В то же время плотность закритического компонента “неона” при увеличении химического потенциала метана

вначале остается практически постоянной, а затем резко снижается. Существование фазового перехода жидкость – твердое тело на этой изотерме иллюстрируется картинками мгновенных конфигураций системы в области жидкого состояния (рис. 6в – точка В на фазовой диаграмме) и в области твердого состояния (рис. 6г – точка Г на фазовой диаграмме). На рис. 4в приведены общая и парциальные изотермы адсорбции для области составов с преобладанием “неона”. Все изотермы адсорбции непрерывны, при этом общая плотность меняется слабо. В то же время из рис. 6 видно, что парциальная плотность метана возрастает с увеличением его химического потенциала, а плотность “неона” при этом монотонно падает.

Таким образом, добавление закритического компонента к чистому метану приводит к изменению изотерм адсорбции, на которых исчезают фазовые переходы, и при достаточно высоком содержании “неона” изотерма адсорбции становится непрерывной и с медленно изменяющейся плотностью. Согласно парциальным изотермам метана, при увеличении доли “неона” его содержание в поре уменьшается. Эффект становится заметнее при увеличении давления. Это свидетельствует о том, что добавление к раствору закритического компонента полностью меняет механизм адсорбции метана в углеродной поре.

Рис. 5 соответствует сечениям Iа, IIа, IIIа на фазовой диаграмме (рис. 3). При низких значениях μ_{CH_4} с ростом доли “неона” все изотермы монотонны. Как общая, так и парциальная изотерма “неона” имеет характерный закритический вид, а

изотерма метана слабо уменьшается с ростом химического потенциала “неона”. Хотя в исходном растворе доли обоих компонентов примерно равны, с увеличением химического потенциала “неона” его содержание в поре быстро возрастает, а количество метана остается практически постоянным. Несмотря на аналогичность парциальных изотерм метана (рис. 5а) и “неона” (рис. 4а), адсорбционное поведение этих веществ в порах различно. Если метан практически полностью концентрируется в приповерхностных слоях, то “неон” равномерно распределен в объеме поры. Это отчетливо видно на мгновенных конфигурациях (рис. 6). С увеличением исходной доли метана в растворе (рис. 5б) его поведение в поре становится более чувствительным к содержанию второго компонента. Наибольшие изменения на изотермах соответствуют сечению Ша, для которого исходное состояние отвечает твердой фазе с преобладанием метана. При увеличении химического потенциала “неона” происходит плавление, которое характеризуется скачком на всех изотермах адсорбции (рис. 5в). После точки плавления вид изотерм аналогичен рассмотренному в предыдущем случае.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (грант INTAS YSF 2001-2/9) и гранта Университеты России УР.05.01.003. Авторы выражают глубокую признательность группе проф. Н. Ситона (Institute for Materials and Processes, School of Engineering and Electronics, University of Edinburgh, Scotland, UK), где были выполнены основные расчеты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. № 12. P. 1573.
2. Cracknell R.F., Nicholson D., Quirke N. // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 885.
3. Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1657.
4. Piotrovskaya E.N., Brodskaya E.N. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3548.
5. Клочко А. В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2014.
6. Cracknell R.F., Nicholson D., Tennison S.R., Bromhead J. // Adsorption. 1996. V. 2. P. 193.
7. Jiang S., Gubbins K.E., Balbuena P.B. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2403.
8. Tan Z., Gubbins K.E. // Ibid. 1992. V. 96. P. 845.
9. Heffelfinger G.S., Tan Z., Gubbins K.E. et al. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. P. 1051.
10. Heffelfinger G.S., Tan Z., Gubbins K.E. et al. // Mol. Simul. 1989. V. 2. P. 393.
11. Tan Z., Van Swol F., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 1213.
12. Bojan M.J., Cheng E., Cole M.W., Steele W.A. // Adsorption. 1996. V. 2. P. 51.
13. Bojan M.J., Steele W.A. // Proc. 4th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 51.
14. Bojan M.J., Steele W.A. // Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1417.
15. Ванин А.А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 494.
16. Ванин А.А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 921.
17. Замалин В.Н., Норман Г.Э., Филинов В.С. Методы Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
18. Steele W.A. The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 349 p.
19. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ**

© 2004 г. Т. О. Рябухова*, Н. А. Окишева*, М. И. Годовикова*, А. М. Толмачев**

*Саратовский политехнический университет

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

Поступила в редакцию 26.11.2003 г.

Экспериментально изучена адсорбция этилацетата из растворов в изооктане, четыреххлористом углероде и бензоле на активном угле СКТ-6 при 293 К. В рамках метода полного содержания рассчитаны изотермы адсорбции этилацетата из указанных растворителей и коэффициенты активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах. Показано, что концентрационные зависимости коэффициентов активности могут быть количественно описаны уравнениями, полученными на основе модели NRTL (Nonrandom Two-Liquids).

Накопление экспериментальных данных об адсорбции смесей веществ необходимо для разработки методов очистки, разделения и анализа сложных смесей органических веществ, а также для решения экологических проблем. Поэтому представляется актуальным создание экспериментальной базы данных об адсорбции смесей веществ. В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные по адсорбции этилацетата из растворов в изооктане, CCl_4 , бензоле, а также CCl_4 и изооктана из их бинарного раствора на СКТ-6 при 293 К.

Адсорбция из бинарных растворов изучалась интерферометрическим методом. В колбы помещали навеску адсорбента (g) и добавляли V л раствора с известной концентрацией первого компонента (c_1^0) (как правило использовались навески адсорбента ~ 1 г и 10 мл раствора). Колбы встряхивались до достижения адсорбционного равновесия. Затем раствор отделяли от адсорбента и анализировали на интерферометре ИТР-2. По калибровочным кривым зависимости показателя преломления от концентрации исходного раствора определяли равновесную концентрацию первого компонента в объемном растворе (c_1) и, далее, принимая, что парциальные мольные объемы компонентов не зависят от состава раствора и равны V_i^0 , рассчитывали значение его мольной доли (x_1). Для повышения точности определения избыточных величин адсорбции Γ_i , рассчитываемых по формуле

$$\Gamma_i = \frac{V(c_i^0 - c_i)}{g}, \quad (1)$$

экспериментально определялась разница исходной и равновесной концентраций (Δc).

При положительной адсорбции первого компонента Δc имеет положительное значение, для отрицательной – отрицательное. При этом ошибка определения Γ_i не превышала 1.5–2%. Указанная величина ошибки связана только с ошибками аналитических определений. Однако, случайный разброс экспериментальных данных из-за невозможности точного воспроизведения свойств различных навесок адсорбента (даже для одной партии адсорбента) мог достигать 10–15%. Поэтому опыты повторялись 3–6 раз и в расчетах использовались средние значения. Таким образом, суммарная относительная ошибка не превышала 3–5%.

Для подтверждения достижения равновесного распределения компонентов при принятой методике эксперимента нами была проведена проверка обратимости изотерм избыточной адсорбции. Для этого экспериментально определенная изотерма избыточной адсорбции первого компонента при адсорбции бинарного раствора $CCl_4(1)$ – изооктан(2) (рис. 1, кривая 1) пересчитывалась в изотерму избыточной адсорбции второго компонента по уравнению баланса

$$\Gamma_2 = -\Gamma_1 - \frac{V(c_0 - c)}{g}, \quad (2)$$

где c_0 и c – суммарные концентрации компонентов раствора до и после адсорбции соответственно.

Рассчитанные значения (рис. 1, кривая 2) сопоставлялись с экспериментально определенными величинами избыточной адсорбции изооктана из его раствора в CCl_4 (точки на кривой 2). Как следует из рис. 1, экспериментальные и рассчитанные значения величин избыточной адсорбции изооктана совпадают, что свидетельствует об обратимости процесса адсорбции и достижении равновесных распределений компонентов между фазами.

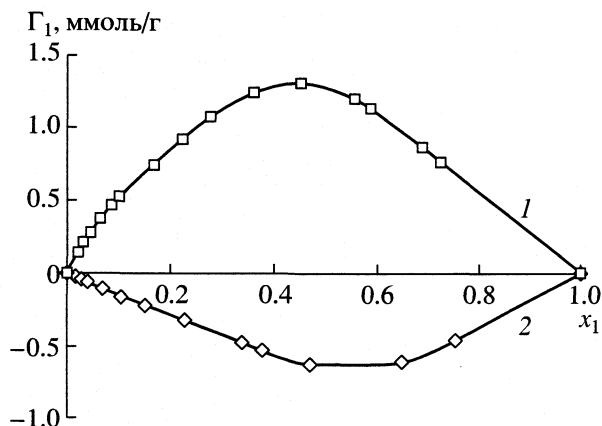


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции систем CCl_4 - $i\text{-C}_3\text{H}_{18}$ (1) и $i\text{-C}_3\text{H}_{18}$ - CCl_4 (2) на СКТ-6 при 293 К.

На рис. 2 приведены экспериментальные изотермы избыточной адсорбции этилацетата из указанных выше растворов. Из рис. 2 следует, что адсорбция этилацетата из растворов в изооктане и четыреххлористом углероде положительна, а из раствора в бензоле – отрицательна.

Анализ экспериментальных данных проводился с помощью двух методов: метода Гиббса и метода полного содержания, использующего модельные представления о строении адсорбционной фазы. Обоснование выбора модели является одним из основных вопросов при пересчете избыточных величин адсорбции в величины полного содержания и расчетах термодинамических характеристик адсорбционного равновесия. Достаточно точно этот вопрос решен для случая адсорбции на микропористых адсорбентах [1], когда традиционно принимается модель сорбционного раствора,

рассматривающая процесс сорбции, как процесс взаимного вытеснения компонентов при условии полного заполнения микропор. При этом предельные величины адсорбции (\bar{c}_i^0) являются определяющими характеристиками модели. Их значения находили из отношения объема микропор (W) к мольному объему адсорбтива [2].

Объем микропор определяли по уравнению ТОЗМ (теория объемного заполнения микропор) [2] из экспериментальных данных по адсорбции паров бензола и адсорбционный объем принимался равным объему микропор. Модель адсорбционного раствора считалась правильной, если совпадали величины изменения энергии Гиббса, рассчитанные по методу избыточных величин Гиббса и методу полного содержания [1]. При этом в методе полного содержания результаты расчета энергии Гиббса зависят от выбранного значения объема сорбционной фазы. В соответствии с литературными данными [1, 3] наши расчеты подтвердили, что объем адсорбционной фазы соответствует объему микропор активного угля, равному $0.39 \text{ см}^3/\text{г}$ для нашего образца СКТ-6.

На основании этих данных были рассчитаны состав адсорбционного раствора (\bar{x}_i) и изотермы полного содержания компонентов $\bar{c}_i = f(\bar{x}_i)$ по уравнениям, подробно проанализированным в работе [4]. Как следует из рис. 3, адсорбция этилацетата уменьшается при переходе от его раствора в изооктане к растворам в CCl_4 и бензоле. По изотермам полного содержания по уравнениям стехиометрической теории адсорбции [5] с использованием экспериментальных зависимостей коэффициентов активности компонентов от состава объемных растворов (γ_i) [6] (см. рис. 4а) бы-

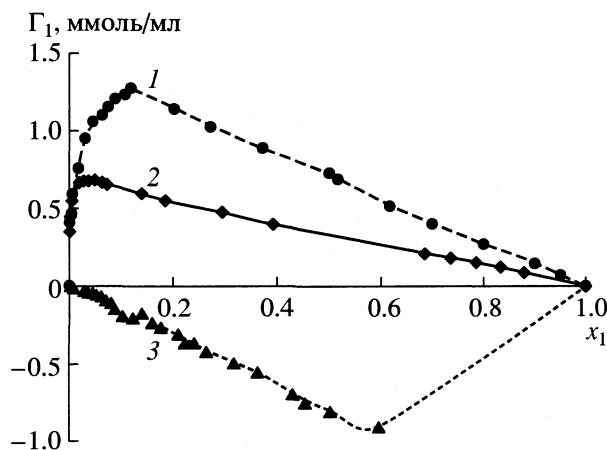


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции этилацетата на СКТ-6 при 293 К из растворов в $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (1), CCl_4 (2) и C_6H_6 (3).

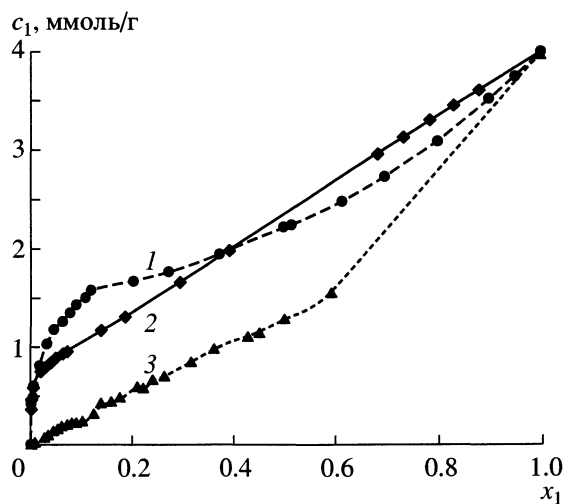


Рис. 3. Изотермы полного содержания этилацетата при адсорбции из растворов в $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (1), CCl_4 (2) и C_6H_6 (3) на СКТ-6 при 293 К.

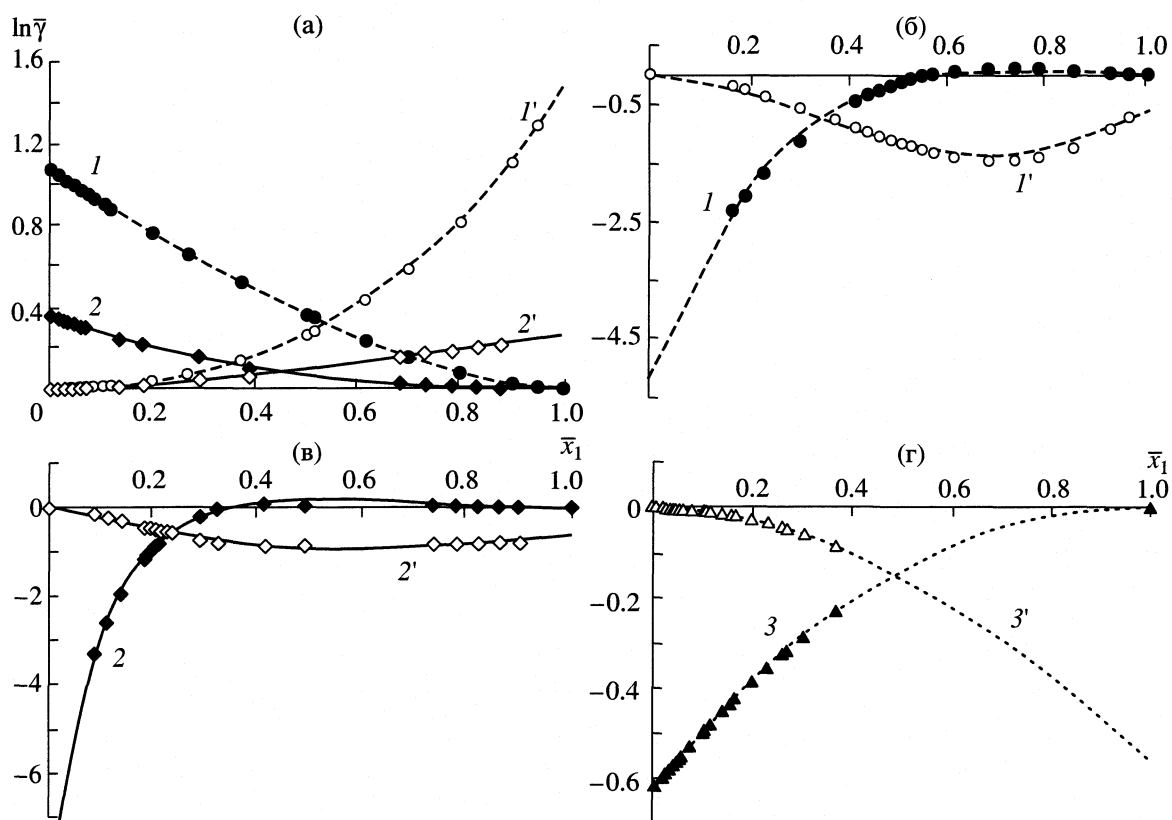


Рис. 4. Зависимости коэффициентов активности компонентов объемных (а) и адсорбированных на СКТ-6 при 293 К растворов (б–г) от мольной доли первого компонента – точки, и их описание уравнениями (3) и (4) – линии. Системы: а – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1) – $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (1'), $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (2) – CCl_4 (2'); б – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1) – $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (1'); в – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (2) – CCl_4 (2'); г – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (3) – C_6H_6 (3').

ли рассчитаны зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора ($\bar{\gamma}_i$) от мольной доли первого компонента в адсорбированном растворе (\bar{x}_i). Результаты расчетов приведены на рис. 4 (точки). Как следует из рис. 4а, объемные растворы проявляют положительные отклонения от идеальности с монотонным увеличением γ_i при уменьшении x_i (раствор CCl_4 – $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ – близок к идеальному). В адсорбированных растворах (рис. 4б–г) для всех изученных систем наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности с положительными (рис. 4в, г) экстремумами на концентрационных зависимостях коэффициентов активности, что свидетельствует о значительных конкурирующих вкладах энтропийных (связанных с уменьшением степеней свободы адсорбированных молекул) и энергетических составляющих в значения коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов.

Представлялось интересным проверить возможность описания полученных зависимостей γ_i , $\bar{\gamma}_i$ уравнениями модели NRTL [7], подробно проанализированной нами ранее [8, 9]. Соответствующие

уравнения для бинарных объемных и адсорбированных растворов имеют вид

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right], \quad (3)$$

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_j^2 \left[\bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_j \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(\bar{x}_j + \bar{x}_i \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right]. \quad (4)$$

Параметры уравнений (3) и (4) находились на основе минимизации отклонений “экспериментальных” и рассчитываемых значений γ_i , $\bar{\gamma}_i$. При этом для всех исследованных объемных и адсорбированных растворов максимальные относительные отклонения рассчитанных и “экспериментальных” значений коэффициентов активности в интервале составов (x_1 , \bar{x}_1) растворов 0.1–0.9

Параметры уравнений (3) и (4) для объемных и адсорбированных на СКТ-6 растворов при 293 К

№	Система	τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
1	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	1.255	0.241	0.328	55.63	-72.34	-0.003
2	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CCl}_4$	-4.230	4.979	0.021	2.189	-11.280	-0.129
3	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_6$	-0.043	0.188	0.715	-2.649	2.193	0.023
4	$\text{CCl}_4 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0.00	0.00	0.00	-0.793	0.355	0.579

не превышали 3–5%, т.е. возможных экспериментальных ошибок.

Подробный анализ физически допустимых интервалов изменения параметров этих уравнений приведен в (9): τ_{ij} и τ_{ji} могут иметь разные или одинаковые знаки и изменяться в пределах $|0 \leq \tau \leq 1|$ и $0.1 \leq \tau \leq 1-2$, значения $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ определяются соответственно, в основном, различием в энергиях взаимодействия компонентов с адсорбентом и, поэтому, они должны, как правило, иметь разные знаки и могут изменяться (с учетом данных по теплотам адсорбции) в интервале $|0 \leq \tau \leq 10|$; параметры α , $\bar{\alpha}$ следует рассматривать как подгочные, учитывающие также и энтропийные вклады в значения коэффициентов активности, поскольку в модели не рассматриваются различия в размерах молекул компонентов растворов.

Как видно из рис. 4 (сплошные кривые) уравнения (3), (4) количественно описывают соответствующие зависимости γ_i , $\bar{\gamma}_i$, однако, как следует из таблицы, значения полученных параметров уравнений выходят за физически допустимые пределы для системы 1 (адсорбированный раствор). В таких, относительно редко встречающихся случаях [9], соотношения (3) или (4) следует рассматривать лишь как хорошие аппроксимационные уравнения.

Проведенные расчеты в сопоставление с выполненными ранее расчетами в рамках решеточной модели Оно–Кондо–Арановича [10] показы-

вают возможность анализа свойств адсорбированных растворов в рамках термодинамических и молекулярных моделей, разработанных для объемных фаз, и получения на этой основе важных энергетических и структурных характеристик адсорбированных растворов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов О.Г. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
2. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N.Y.: Acad. Pres, 1975. V. 9. P. 1.
3. Фомкин А.А. Дис. ... докт. физ-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993. 398 с.
4. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 190.
5. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
6. Арзамасцева А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СТГУ, 2000.
7. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. V. 14. P. 135.
8. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1721.
9. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Там же. 2004. В печати.
10. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 44. № 4. С. 244.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДИСКОНЕМАТИЧЕСКИМ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ –
2,3,6,7,10,11-ГЕКСАЦИКЛОГЕКСАНБЕНЗОАТОМ ТРИФЕНИЛЕНА

© 2004 г. Л. А. Онучак*, С. Ю. Кудряшов*, О. Б. Акопова**, А. А. Колесова*

*Самарский государственный университет

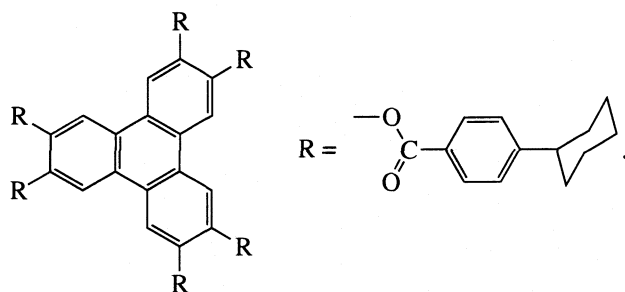
**Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Изучена термодинамика сорбции линейных, каркасных и ароматических углеводородов высокотемпературным дисконематическим жидким кристаллом – 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоатом трифенилена в широком интервале температур, включающем как твердое состояние жидкого кристалла, так и дисконематическую мезофазу. Установлено, что теплота адсорбции зависит от пространственного и электронного строения адсорбированных молекул и способности их встраивания в молекулярный рельеф поверхности. Для области температур мезофазы рассчитаны стандартные и избыточные термодинамические функции сорбции, на основании которых сделаны выводы о характере межмолекулярных взаимодействий и молекулярной структуре бесконечно разбавленных анизотропных растворов углеводородов в дисконематическом растворителе.

Термодинамическое изучение систем немезоген – жидкий кристалл (ЖК) экспериментальными и статистико-термодинамическими методами проведено, в основном, для нематических ЖК с вытянутой анизотричной формой молекул (каламитные нематики). Поведение нематических ЖК с дискоидной формой молекул как анизотропных растворителей для немезогенных органических соединений изучено недостаточно.

Цель данной работы – экспериментальное изучение термодинамических характеристик сорбции углеводородов различного пространственного и электронного строения жидким кристаллом 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоатом трифенилена (ГЦГБТ):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГЦГБТ проводили по известной методике [1, 2]. Схематическое изображение структур различных фаз исследованного ГЦГБТ представлено на рис. 1. Температуры фазовых переходов ГЦГБТ: $t_{CN_d} = 288^\circ\text{C}$ и $t_{N_dI} = 340^\circ\text{C}$.

В качестве немезогенных соединений (сорбатов) использовали высококипящие углеводороды различных классов – *n*-пентадекан, нафталин, антрацен, дифенил, адамантан, 1-фениладамантан, 1-(4'-метилфенил)адамантан.

Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили на хроматографе Цвет-100 в изотермическом режиме в интервале температур 210–306°C с использованием пламенно-ионизационного детектора и стальной колонки длиной 0.5 м и внутренним диаметром 3 мм. Колонку заполняли ГЦГБТ, нанесенным на хромосорб W AW в количестве 19% от массы твердого носителя. Газ-носитель – азот. Твердые сорбаты вводили в хроматограф в виде насыщенных растворов в бензоле.

Объемную скорость элюента F_{P, T_a} определяли на входе в колонку с помощью специального расходомера, снабженного двумя камерами с чувствительными к изменению состава элементами и измерительной петлей известного объема V_{mes} между ними. Измеряли время Δt прохождения пробы водорода через петлю при давлении в расходомере, равном давлению на входе в колонку P_i , и температуре расходомера, равной температуре окружающей среды T_a ; расчет проводили по формуле

$$F_{P, T_a} = V_{mes} / \Delta t. \quad (1)$$

Пересчет объемной скорости на условия в колонке (температуру T_c и среднее по длине колонки давление \bar{P}) проводили по формуле, получен-

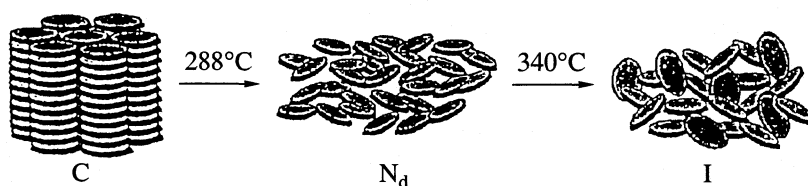


Рис. 1. Схема фазовых переходов ГЦГБТ (С – твердокристаллическая фаза, N_d – дисконематическая мезофаза, I – изотропная жидкость).

ной из условия постоянства молярной скорости газа-носителя в любом сечении колонки

$$F_{\bar{P}, T_c} = F_{P_a, T_a} j_3^2 \frac{P_i T_c}{P_a T_a}, \quad (2)$$

где $j_3^2 = \frac{3(P_i/P_a)^2 - 1}{2(P_i/P_a)^3 - 1}$ – фактор коррекции на сжи-

маемость газа-носителя (коэффициент Джеймса–Мартина); при проведении ГХ эксперимента величина \bar{P} не превышала 1.25 атм.

Удельный объем удерживания сорбатов ($\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывали по формуле

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{\bar{P}, T_c} / W_S, \quad (3)$$

где t_R и t_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества (пропана), W_S – масса ЖК в колонке.

Перераспределение сорбата в системе газ–нелетучая жидкость характеризовали безразмерной константой сорбции P/K_H , где P – стандартное давление ($P = 1$ атм) [3].

Константу Генри десорбции (атм) рассчитывали из ГХ-данных по уравнению

$$K_H = \frac{RT_c}{V_g^T M}, \quad (4)$$

где $M = 1374$ г/моль – молярная масса ЖК, $R = 82.057$ см^3 атм/(моль К) – газовая постоянная.

Стандартные термодинамические функции рассчитывали по уравнениям

$$\Delta_{\text{sp}} G_{P, T_c}^\circ = -RT_c \ln(P/K_H), \quad (5)$$

$$\ln(P/K_H) = -\frac{\Delta_{\text{sp}} H_P^\circ}{RT_c} + \frac{\Delta_{\text{sp}} S_P^\circ}{R}, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{sp}} G_{P, T_c}^\circ$, $\Delta_{\text{sp}} H_P^\circ$, и $\Delta_{\text{sp}} S_P^\circ$ – стандартные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия процесса сорбции в системе идеальная газовая фаза – нелетучая жидкость. Термодинамическое обоснование уравнений (5) и (6) дано в [3].

Так как

$$K_H = \lim_{x_{i,L} \rightarrow 0} (p_i/x_{i,L}), \quad (7)$$

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_{i,L} \rightarrow 0} (p_i/(x_{i,L} p_i^\circ)), \quad (8)$$

где p_i , $x_{i,L}$ – парциальные давления сорбата и его молярная доля в жидкой фазе, то рациональный коэффициент активности сорбата в предельно разбавленном растворе рассчитывали по уравнению:

$$\gamma_i^\infty = K_H/p_i^\circ. \quad (9)$$

Расчет давления насыщенного пара p_i° для n -пентадекана, нафталина, дифенила и антрацена проводили по уравнению Антуана, константы которого приведены в [4]; для n -пентадекана проводили коррекцию температурной зависимости p_i° в области высоких температур сравнительным методом [5] с использованием в качестве базового соединения n -гептадекана. Для расчета p_i° адамантана и его производных использовали уравнение Ли–Кеслера [6], необходимые значения критических параметров вычисляли методом Лидерсена [6], нормальные температуры кипения были заимствованы из [7]. Температурные зависимости $\ln p_i^\circ - 1/T$ для исследуемых сорбатов аппроксимировали линейными функциями, константы которых для некоторых соединений представлены в табл. 1.

Дифференциальную молярную теплоту адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif}} = -\Delta U^\circ$) в температурном интервале от 210 до 288°C (твердая фаза ГЦГБТ) рассчитывали из линейных зависимостей $\ln V_g^T - 1/T$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Газохроматографический эксперимент проводили в интервале температур, включающем твердокристаллическую фазу (С) и дисконематическую (N_d) мезофазу. На рис. 2 представлены зависимости логарифма удельного объема удерживания V_g^T сорбатов от обратной температуры. Видно, что эти зависимости линейны в пределах каждой

из фаз (С и N_d). Вблизи точки плавления ГЦГБТ удерживание исследованных соединений возрастает, при этом последовательность выхода сорбатов из колонки не изменяется. Рост удерживания при плавлении ЖК более выражен для сорбатов со сравнительно небольшими и компактными молекулами (адамantan и нафталин), а также для *n*-пентадекана, и в меньшей степени для дифенила и производных адамантана.

В табл. 2 приведены дифференциальные молярные теплоты адсорбции \bar{q}_{dif} исследованных углеводородов на твердой поверхности ГЦГБТ (210–288°C). Там же для сопоставления приведены теплоты адсорбции исследованных углеводородов на графититированной термической саже (ГТС) – неспецифическом углеродном адсорбенте с однородной плоской поверхностью. Из данных табл. 2 видно, что наибольшее различие в теплотах адсорбции на твердом ГЦГБТ и ГТС наблюдается для адамантана (65 и 39 кДж/моль). Оно, по-видимому, связано с наличием определенного молекулярного микро рельефа поверхности твердокристаллического ЖК, содержащей пустоты (углубления) между столбиками дискообразных молекул мезогена (рис. 1). Внедрение компактных молекул адамантана в эти пустоты приводит к увеличению энергии межмолекулярного притяжения по сравнению с плоской поверхностью ГТС. Для плоских молекул нафталина и антрацена теплоты адсорбции на ГЦГБТ и ГТС близки, что свидетельствует об их практически горизонтальном расположении в адсорбированном состоянии на твердой поверхности дискоидных молекул ГЦГБТ и на поверхности ГТС. Для всех остальных соединений, молекулы которых не способны внедряться в пустоты между дисками или максимально контактировать с поверхностью твердого ГЦГБТ, наличие молекулярного микро рельефа приводит к ослаблению энергии дисперсионного взаимодействия с поверхностью ЖК. По-видимому, именно поэтому высококипящие производные адамантана при исследованных температурах элюируются из колонки с ГЦГБТ и не элюируются из колонки с ГТС.

Плавление ГЦГБТ при 288°C приводит к образованию N_d -мезофазы, структура которой показана на рис. 1. При этой температуре происходит переход от адсорбционного к распределительному механизму сорбции. Предполагая газовую фазу идеальной, а расплав ЖК – несжимаемой жидкостью, на основании определяемых из ГХ эксперимента величин P/K_H по уравнению (5) рассчитывали стандартную молярную энергию Гиббса сорбции $\Delta_{\text{sp}}G_{P,T}^\circ$, а на основании линейных зависимостей $\ln(P/K_H) - 1/T$ (рис. 3) – стандартные величины энтальпии и энтропии, представленные в табл. 3. Рассчитанные таким образом величины $\Delta_{\text{sp}}G^\circ$,

Таблица 1. Параметры линейных зависимостей $\ln p_i^\circ = A/T + B$ для исследуемых соединений

Соединение	-A	B
Адамantan	2053.8	4.4127
Нафталин	2292.5	4.6791
Дифенил	2609.0	4.9377
<i>n</i> -Пентадекан	2730.8	5.0209
1-Фениладамantan	2854.2	4.9007
1-(4'-Метилфенил)адамantan	3025.8	5.0667
Антрацен	3075.4	5.0038

Примечание. Величина давления насыщенного пара углеводородов p_i° выражена в атм.

$\Delta_{\text{sp}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{sp}}S^\circ$ характеризуют изменения соответствующих функций при изобарно-изотермическом переходе ($P, T = \text{const}$) 1 моль газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении P и температуре T , в состояние бесконечно разбавленного раствора в неподвижной жидкости [3].

В табл. 3 сорбаты расположены в порядке возрастания их времен удерживания в колонке. С ростом константы сорбции положительные зна-

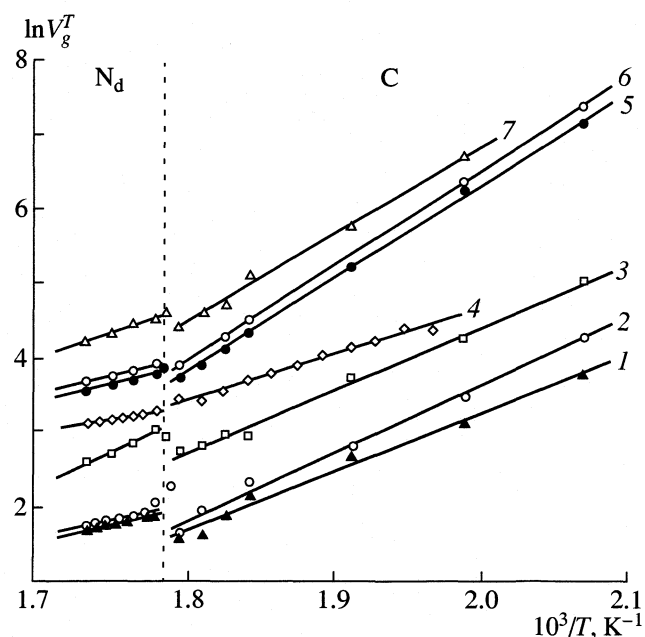


Рис. 2. Зависимости логарифма удельного объема удерживания исследуемых сорбатов на колонке с ГЦГБТ от обратной температуры: 1 – адамантан, 2 – *n*-пентадекан, 3 – нафталин, 4 – дифенил, 5 – 1-фениладамantan, 6 – 1-(4'-метилфенил)адамantan, 7 – антрацен.

Таблица 2. Теплоты адсорбции углеводородов на поверхности твердокристаллического ГЦГБТ и графитированной термической саже

Адсорбат	\bar{q}_{dif} , кДж/моль	
	ГЦГБТ	ГТС [8]
Адамантан	65.0	39.0 (40.6 [9])
<i>n</i> -Пентадекан	75.3	90.0 ^a
Нафталин	69.4	62.2
Дифенил	50.3	70.2
1-Фениладамантан	103.9	– ^b
1-(4'-Метилфенил)адамантан	104.4	–
Антрацен	96.9	97.0

^a Рассчитано экстраполяцией литературных данных для низших *n*-алканов (с гексана по додекан).

^b При температурах до 300°C 1-фениладамантан и 1-(4'-метилфенил)адамантан из колонки с ГТС не элюируются [9].

чения $\Delta_{\text{sp}}G^\circ$ уменьшаются и становятся отрицательными. Очевидно, что величина и знак стандартной энергии Гиббса сорбции определяются влиянием на этот процесс энтальпийных и энтропийных факторов. Энтальпия сорбции исследованных углеводородов была сопоставлена с энтальпией конденсации $\Delta_c H$, рассчитанной на основании температурных зависимостей давления насыщенного пара. Поскольку

$$\Delta_{\text{sp}}H^\circ = \Delta_c H + \bar{H}_{i,L}^{E,\infty}, \quad (10)$$

то из сопоставления этих величин можно оценить избыточную парциальную энтальпию сорбата в бесконечно разбавленном растворе $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$, по свое-

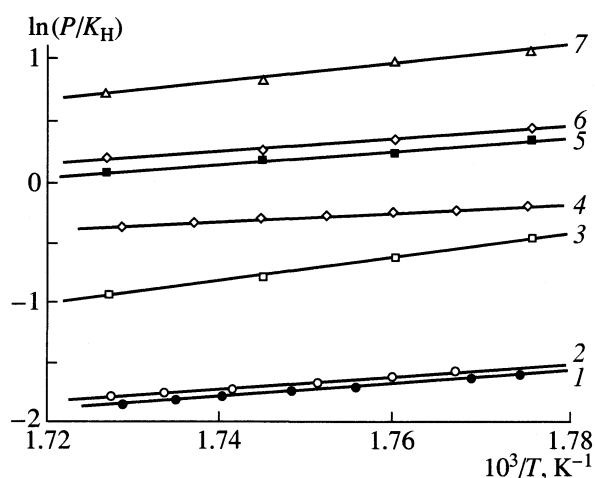


Рис. 3. Зависимости логарифма величины, обратной константе Генри, исследуемых сорбатов от обратной температуры. Обозначения см. рис. 2.

му физическому смыслу представляющую энтальпию смешения 1 моль жидкого сорбата с очень большим количеством жидкой неподвижной фазы при $P, T = \text{const}$.

Для адамантана и антрацена энтальпия сорбции лишь незначительно превышает (по модулю) энтальпию конденсации. Для этих углеводородов энтальпия смешения отрицательна и мала ($\bar{H}_{i,L}^{E,\infty} \approx -1$ кДж/моль, табл. 4). Для *n*-пентадекана и производных адамантана $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty} = 11.5\text{--}17.3$ кДж/моль, т.е. их смешение с ГЦГБТ требует существенной затраты теплоты. Косвенно это свидетельствует о плохой корреляции больших по размерам молекул *n*-пентадекана и производных адамантана с N_d -фазой растворителя. Для нафталина теплота сорбции существенно превышает теплоту конденсации ($\bar{H}_{i,L}^{E,\infty} = -34.7$ кДж/моль), что, по-видимому, обусловлено сильным притяжением его плоских и жестких молекул к центральному трифениленовому фрагменту молекул ГЦГБТ. Из-за стерических факторов такое притяжение ослабевает с ростом числа конденсированных ядер в молекуле (антрацен). В отличие от нафталина, взаимодействие трифениленового фрагмента молекул ГЦГБТ с молекулами дифенила также ослаблено из-за некопланарного расположения бензольных колец ($\bar{H}_{i,L}^{E,\infty} = 20.2$ кДж/моль).

Расчет избыточной парциальной энтропии $\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}$ углеводородов в растворе проводили с использованием уравнения [3]

$$\Delta_{\text{sp}}\bar{S}_{P,T}^\circ = -R \ln(p_i^\circ/P) + \frac{\Delta_c H_i}{T} + \bar{S}_{i,L}^{E,\infty} \quad (11)$$

Обращает на себя внимание, что величины $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$ и $\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}$ в зависимости от природы немезогена могут быть как положительными, так и отрицательными, но для конкретного соединения их знаки совпадают (табл. 4). Следует отметить, что для большинства ранее исследованных систем немезоген – нематический ЖК с удлиненной (каламатической) формой молекул мезогена величины $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$ и $\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}$, как правило, положительны [10–12]. В табл. 4 наряду с величинами $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$ и $\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}$, приведены также давления насыщенного пара и коэффициенты активности соединений γ_i^∞ (300°C). Так как $\ln \gamma_i^\infty = \bar{H}_{i,L}^{E,\infty}/RT - \bar{S}_{i,L}^{E,\infty}/R$, то знак отклонения от идеальности в системе немезоген – ГЦГБТ (N_d) обусловлен соотношением энтальпийного и энтропийного вкладов в величину избыточной парциальной энергии Гиббса, и, соответственно, раулевского коэффициента активности (рис. 4). Пунктирная линия на этом рисунке соответствует

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции сорбции углеводородов в N_d -мезофазе ГЦГБТ и их теплоты конденсации ($\Delta_c H^\circ$)

Сорбат	$\Delta_{sp} G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{sp} H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{sp} S^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль
Адамантан	8.39	40.3	85.0	39.3
<i>n</i> -Пентадекан	8.13	40.8	85.4	52.3
Нафталин	3.91	78.6	143.8	43.9
Дифенил	1.60	29.8	54.9	50.0
1-Фениладамантан	-0.66	42.2	72.4	54.6
1-(4'-Метилфенил)адамантан	-1.12	40.6	68.9	57.9
Антрацен	-3.80	59.7	97.4	58.9

Таблица 4. Давление насыщенного пара углеводородов при 300°C и их избыточные термодинамические функции в N_d -мезофазе ГЦГБТ

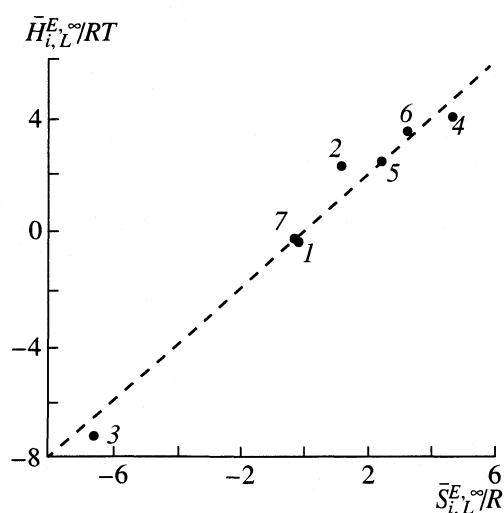
Сорбат	p_i° , атм	γ_i^∞	$\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$, кДж/моль	$\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}$, Дж/(моль К)
Адамантан	6.752	0.862	-1.0	-0.5
<i>n</i> -Пентадекан	1.805	3.054	11.5	10.8
Нафталин	4.779	0.475	-34.7	-54.2
Дифенил	2.431	0.576	20.2	39.7
1-Фениладамантан	0.834	1.042	12.4	21.4
1-(4'-Метилфенил)адамантан	0.613	1.300	17.3	28.1
Антрацен	0.435	1.025	-0.8	-1.5

квазиидеальному раствору, в котором оба вклада компенсируют друг друга при 300°C. В ряду исследованных соединений максимальные отрицательные отклонения от закона Рауля при 300°C наблюдаются у нафталина ($\gamma_i^\infty = 0.475$), а положительные – у *n*-пентадекана ($\gamma_i^\infty = 3.054$). Для этих веществ знак отклонения от закона Рауля обусловлен знаком теплового эффекта смешения. Растворы адамантана и антрацена в ГЦГБТ приближены к идеальным, причем в обоих случаях энтальпия смешения отрицательна и не превышает (по модулю) 1 кДж/моль. Однако меньшая, по сравнению с адамантаном, подвижность молекул антрацена в ЖК растворе приводит к тому, что в первом случае наблюдается слабо положительное, а во втором – отрицательное отклонение от идеальности. В случае дифенила сильные отрицательные отклонения от идеальности (при положительных $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$) обусловлены увеличением подвижности его молекул в N_d -структуре ГЦГБТ.

Следует отметить, что термодинамические исследования систем немезоген – ЖК, как правило, включают в себя также изучение изотропной фазы мезогенного растворителя. Однако в нашей работе мы ограничились сравнительно небольшим температурным интервалом мезофазы (288–306°C) из-за

трудности проведения газохроматографического эксперимента при высоких температурах колонки.

Таким образом, в работе впервые подробно изучена термодинамика сорбции углеводородов


Рис. 4. Зависимость энтропийного вклада в величину γ_i^∞ от энтропийного вклада в величину $\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}$ в бесконечно разбавленных растворах углеводородов в ГЦГБТ ($t = 300^\circ\text{C}$). Обозначения см. рис. 2.

различных классов (линейных, каркасных, полиароматических) дискотическим жидким кристаллом ГЦГБТ (производным трифенилена). На основании экспериментальных ГХ данных определены термодинамические характеристики адсорбции углеводородов на поверхности твердокристаллического ЖК и их растворения в дисконематической мезофазе. Сделан вывод о характере межмолекулярных взаимодействий углеводородов различного строения с поверхностью и объемом исследованного ЖК сорбента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акопова О.Б., Шабышева А.М.* Способ получения 2,3,6,7,10,11-гексаметокситрифенилена: А.с. 1622363 СССР // Б.И. 1991. № 3.
2. *Piatelli M., Fattorusso E., Nicolaus R.A., Magno S.* // *Tetrahedron*. 1965. V. 21. P. 3229.
3. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А.* // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 9.
4. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
5. *Карпатьянц М.Х., Чэн Гуанг-юе.* Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1961. 242 с.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей / Под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. *Саркисова В.С.* Термодинамика изомеризации некоторых алкил- и ариладамантанов. Дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2000. 163 с.
8. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
9. *Кудряшов С.Ю.* Газохроматографическое изучение термодинамики сорбции адамантана и его производных на сорбентах различной природы. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: 2000. 170 с.
10. *Крестов А.Г., Блохина С.В., Азарова Г.И.* // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. № 1. С. 33.
11. *Онучак Л.А., Гарькин В.П., Муханова И.М., Соколова Е.П.* // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 502.
12. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.П., Гарькин В.П.* // Там же. 2002. Т. 76. № 9. С. 1654.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.5:001.572

**МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ВЭЖХ С ГРАДИЕНТНЫМ ЭЛЮИРОВАНИЕМ
КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ**

© 2004 г. В. И. Дейнека, С. Е. Савотченко, Г. М. Фофанов, Л. Н. Балятинская

Белгородский государственный университет

E-mail: Deyneka@belgts.ru

Поступила в редакцию 18.11.2003 г.

На основе метода “тарелок” предложен вариант компьютерного моделирования хроматографических процессов, позволяющий использовать не только линейный градиент по одному из компонентов подвижной фазы, но и любой нелинейный тип градиента при любой нелинейной функции удерживания от состава подвижной фазы.

Техника градиентного элюирования имеет существенное преимущество перед изократическим элюированием вследствие возможности мониторинга состава образца в широком диапазоне характеристик удерживания составляющих его компонентов за сравнительно небольшое время. В литературе этому методу посвящено значительное количество публикаций как теоретического, так и практического характера. Но даже в широко используемом методе DryLab [1, 2] используется только линейный градиент по компонентам подвижной фазы.

Предлагаемый нами метод, основанный на идее “теоретических тарелок”, может быть использован для компьютерного моделирования различных хроматографических процессов, включая элюирование при нелинейной зависимости “удерживание-состав” и нелинейного градиента по составу подвижной фазы.

Компьютер пошагово модифицирует трехмерную (оперативную) матрицу длиной N (N – количество теоретических тарелок) и итоговую одномерную матрицу (моделирующую хроматограмму). В качестве единицы времени используется время перемещения подвижной фазы на одну “тарелку”: время t изменяется от 0 до M (M – длительность записи хроматограммы).

При заданном времени t :

1) численное значение концентрации вещества A в подвижной фазе (строка b) на последней N -й “тарелке” заносится в итоговую матрицу, $d(t)$;

2) новое значение “концентрации” A в колонке в неподвижной фазе (строка a) и в подвижной фазе

вычисляется по соотношениям, учитывающим коэффициент емкости (строка c) для j от N до 2:

$$a_j := (a_j + b_{j-1}) \frac{k_{j-1}}{k_{j-1} + 1},$$

$$b_j := b_j / k_{j-1},$$

$$k_j := k_{j-1};$$

3) при $j = 1$ используется концентрация A в модуле для вводимой пробы ($b_0(t)$ – задается формулой с заданной длиной (объемом) пробы), а коэффициент емкости $k_0(t)$ рассчитывается по формуле для градиента, заданной в модуле для формулы градиента:

$$b_1 := [a_1 + b_0(t)] \frac{k_0(t)}{k_0(t) + 1},$$

$$a_1 := b_1 / k_0(t),$$

$$k_1 := k_0(t).$$

Время увеличивается на 1, и цикл повторяется. Модификацию продолжают до заданного конечного значения $t = M$.

Полученный базис $d(t)$ представляет собой хроматограмму и может быть использован для нахождения времени удерживания вещества A , для расчета “эффективности”. При введении в программу двух или более трехмерных матриц (для двух или более веществ) можно визуализировать разделение всех компонентов.

Время, необходимое для компьютерного моделирования зависит от быстродействия компьютера, среды программирования, исходной установки эффективности системы (N) и длительности записи хроматограммы (M). Оно составляет несколько секунд при $N = 100$, несколько минут при $N =$

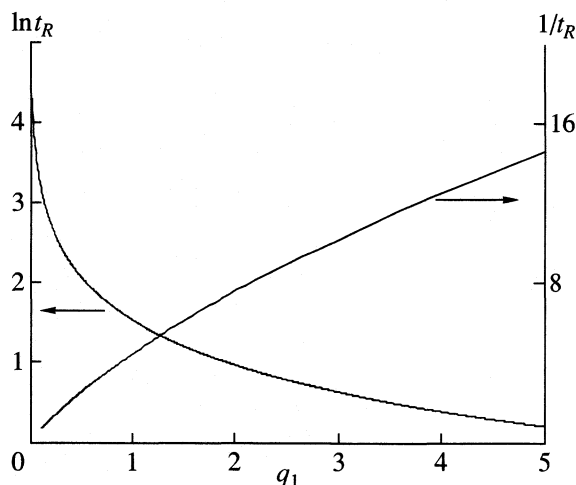


Рис. 1. Зависимости параметров удерживания $\ln t_R$ и $1/t_R$ веществ в условиях линейного градиента от крутизны градиента q_1 ; $t_0 = 1$, $A = 4.489$, $q = 5.111$.

$= 1000$, становясь неприемлемо большим для $N = 20000$, но, в чем нетрудно убедиться, в использовании очень высокой эффективности нет необходимости.

Линейный градиент. В методе принципиальное значение имеет характер линейности в зависимости удерживания от состава подвижной фазы. При наиболее часто используемой в обращенно-фазовой хроматографии линейной зависимости в полулогарифмических координатах [3]:

$$\ln k = p - q\phi \quad (1)$$

(где логарифм коэффициента емкости $\ln k$ линейно зависит от объемной доли менее полярного

компонента ($\phi = p_1 + q_1 t$) подвижной фазы) удерживание как функция времени (блок для k) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \ln k &= p - q(p_1 + q_1 t) = \\ &= p - qp_1 - qq_1 t = A - Bt. \end{aligned} \quad (2)$$

Практически было установлено, что точное (в пределах дискретности базиса) время удерживания (t_R) может быть получено в этих условиях с использованием неожиданно небольшой эффективности: даже при $N = 50$ результаты практически не отличаются от полученных при $N > 1000$. По этой причине $N = 100$ служит удобным и быстрым базисом (время удерживания может быть найдено за несколько секунд).

Но использование метода тарелок в условиях указанного градиента не совсем оправданно, поскольку в данном случае можно получить аналитическое выражение для t_R .

Пусть скорость перемещения максимума пика определяется формулой:

$$v = u/(k + 1). \quad (3)$$

С учетом соотношения (2) получим

$$\begin{aligned} dL(t) &= \frac{u}{k + 1} dt = u \left[1 - \frac{k}{k + 1} \right] dt = \\ &= u \left[1 - \frac{\exp(A - Bt^*)}{\exp(A - Bt^*) + 1} \right] dt, \end{aligned}$$

где u – линейная скорость элюента; t^* – “исправленное” время, которое отличается от “входного” на запаздывание, учитываемое выражением $L(t)/u$, т.е.

$$dL(t) = u \left[1 - \exp \left\{ A - B \left[t - \frac{L(t)}{u} \right] \right\} \right] / \left(\exp \left\{ A - B \left[t - \frac{L(t)}{u} \right] \right\} + 1 \right) dt.$$

Введем функцию “исправленное время” – $q(t)$:

$$q(t) = t - L(t)/u, \quad dq(t) = dt - dL(t)/u.$$

После введения замены получаем уравнение:

$$dq(t) + \frac{1}{B} d(\exp[Bq(t) - A]) = dt. \quad (4)$$

Проинтегрируем обе части (4) от начала хроматографирования ($t = 0$) до выхода максимума пика из колонки ($t = t_R$) (при $B_0 \neq 0$) с учетом того, что “исправленное” время равно нулю при $t = 0$ и $t_R - t_0$ (t_0 – мертвое время колонки) при $t = t_R$, получаем

$$t_R = [\ln(Bt_0 + e^{-A}) + A]/B + t_0. \quad (5)$$

Совпадение времен удерживания, полученных по предлагаемой компьютерной модели и расчи-

танных по формуле (5), было абсолютным (с учетом дискретности значений по методу “тарелок”) при $N \geq 50$. Анализируя полученную функцию (5), можно при заданном значении A проверить линейность зависимости $\ln t_R$ как функции крутизны градиента в заданном диапазоне значений B (рис. 1), что используется в идеологии DryLab [1, 2]. Любопытно, что для характеристики удерживания веществ в условиях линейного градиента может быть использована другая зависимость – в координатах $t_R - 1/B$ (рис. 1), существенно менее зависящая от диапазона значений B .

Компьютерное моделирование по методу “тарелок” при больших N требует значительного времени, но позволяет быстро (при относительно небольших N) определить времена удерживания

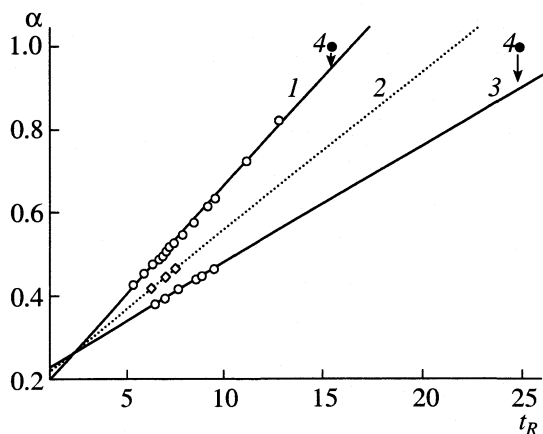


Рис. 2. Зависимости относительного уменьшения полуширины пика (α) от времени удерживания вещества (t_R) при различной крутизне градиента; $A = 3.167$ (1); 2.917 (2); 2.667 (3); точки (4) соответствуют пикам веществ в изократических условиях.

Как было показано в работе [4], экспериментально подтвержденная линейная зависимость полуширины пика от $(k(k + 1))^{1/2}$ позволяет считать эффективность колонки постоянной для данного вещества в широком диапазоне концентраций модификатора подвижной фазы с учетом постоянной, соответствующей внеколоночному размыванию.

Для оценки изменения эффективности рассчитывали отношение (α) полуширины пика, полученной в градиентных условиях (по методу тарелок), к полуширине пика в изократических условиях при различных базовых N . В результате было установлено, что величина α быстро становится постоянной (при $N \geq 200$) при относительной погрешности, связанной с дискретным характером исходной информации, не более 2% при $N = 1000$ (это значение N использовали в расчетах в настоящей работе).

компонентов. Следовательно, для моделирования хроматограммы по математическим формулам для профиля каждого пика достаточно найти зависимость полуширины пика от параметров градиента.

На рис. 2 показаны полученные значения α как функция времени удерживания для модельных веществ, для которых $p = 3.0, 3.25$ и 3.5 соответственно ($q = 3.333; p_1 = 0.1$ и различных значениях q_1 в диапазоне 0.5–0.9). Следовательно, полуши-

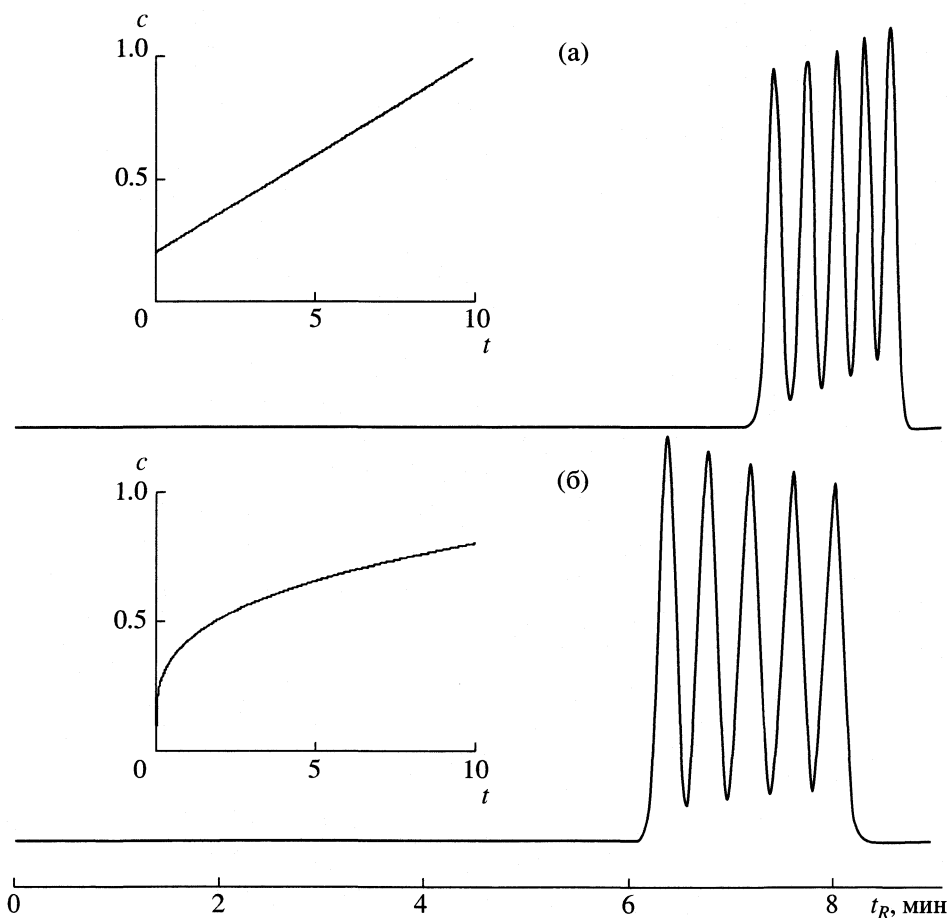


Рис. 3. Моделирование разделения пяти гомологов в условиях линейного (а) и нелинейного (б) градиентов; c – концентрация менее полярного компонента подвижной фазы, $t_0 = 1$ мин.

рина пика в определенном диапазоне практически линейно зависит от времени удерживания, хотя при уменьшении q_1 до нуля (переход к изократическому режиму) отклонения достаточно заметны. Интересно, что три прямые пересекаются в одной точке. Это может быть использовано для быстрого расчета характера изменения α при изменении базисных характеристик.

Таким образом, для линейного градиента все необходимые соотношения получаются достаточно быстро, что позволяет моделировать разделение сложных смесей как по данным для изократического элюирования, так и для решения обратной задачи. Но при градиентном элюировании в общем случае утрачивается (точнее, становится сложной функцией условий) очень важная характеристика, связанная с инкрементным подходом. Если для двух пар веществ одинаковое изменение их строения приводит (в идеале) к одинаковым изменениям $\Delta \lg k$ [5, 6] в соответствующих координатах, то для линейного градиента даже для ряда последовательных гомологов последовательно уменьшаются даже Δt_R (рис. 3), что не очень удобно для оценки изменения строения пар веществ. По этой причине мы поставили задачу исследования нелинейных градиентов с целью поиска входных условий, при которых для последовательных гомологов постоянными становятся последовательные различия во временах удерживания, что даже удобнее, чем сопоставление величин $\lg k$.

Параметры зависимости времени удерживания пяти гомологов ($t_R = a + bn$) от номера гомолога для элюирования в градиентном режиме

q_1	a	b	$s(n=5)$	q_1	a	b	$s(n=5)$
$w = 0.5$				$w = 0.3333$			
0.9	5.748	0.266	0.0093 (3.5%)	0.9	4.691	0.232	0.0030 (1.3%)
0.8	6.312	0.333	0.0100 (3.0%)	0.8	5.257	0.304	0.0018 (0.6%)
0.7	7.004	0.425	0.0095 (2.2%)	0.7	5.951	0.410	0.0048 (1.2%)
0.65	7.407	0.485	0.0077 (1.6%)	0.65	6.369	0.478	0.0080 (1.7%)
0.6	7.866	0.555	0.0063 (1.1%)	0.6	6.836	0.563	0.0110 (1.9%)
$w = 0.4$				$w = 0.25$			
0.9	5.141	0.250	0.0057 (2.3%)	0.9	4.065	0.200	0 (0.0%)
0.8	5.706	0.322	0.0040 (1.2%)	0.8	4.619	0.273	0.0040 (1.5%)
0.7	6.408	0.420	0.0032 (0.8%)	0.7	5.307	0.384	0.0093 (2.4%)
0.65	6.820	0.485	0 (0.0%)	0.65	5.725	0.457	0.0160 (3.4%)
0.6	7.285	0.564	0.0063 (1.1%)	0.6	6.196	0.549	0.0220 (4.1%)

Нелинейный градиент. Очевидно, что искомым градиент должен быть выпуклой функцией, поэтому исследовали времена удерживания последовательных модельных гомологов при изменении показателя степени в уравнении для градиента:

$$c = p_1 + q_1 t^w, \quad (6)$$

где c – объемная доля модификатора подвижной фазы, w – показатель степени $w \in (0; 1)$.

Как и в случае линейного градиента, времена удерживания для исследованных показателей степени w быстро становились постоянными при увеличении N даже до 200. Что позволило достаточно быстро (за ~ 1 ч) составить базис данных по удерживанию пяти модельных гомологов с величинами p и q , равными соответственно 5.00 и 5.111, 4.75 и 4.889, 4.5 и 4.667, 4.25 и 4.444, 4.0 и 4.222 и $p_1 = 0.1$ при различных q_1 . Полученный базис данных исследовали как функцию номера гомолога (n) для каждого значения q_1 при заданном w , определяя параметры линейной регрессии:

$$t_R = a + bn.$$

Некоторые из полученных данных приведены в таблице. В двух случаях различие во временах удерживания оказалось одинаковым. В целом, нелинейные градиентные режимы, удовлетворяющие поставленным условиям (рис. 3), следует ис-

катель при степенях $0.25 < w < 0.5$. При этом существует оптимум по крутизне градиента.

Таким образом, предлагаемый метод может быть использован для компьютерного моделирования удерживания компонентов сложных смесей в нелинейных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snyder L.R., Dolan J.W., Lommen D.C.* // *J. Chromatogr.* 1989. V. 485. P. 65.
2. *Dolan J.W., Lommen D.C., Snyder L.R.* // *Ibid.* 1989. V. 485. P. 91.
3. *Quarry M.A., Grob R.L., Snyder L.R.* // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 907.
4. *Дейнека В.И.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 1. С. 144.
5. *Дейнека В.И., Григорьев А.М., Староверов В.М., Борзенко О.Н.* // *Химия природн. соединений.* 2002. № 5. С. 333.
6. *Шатиц В.Д., Сахартова О.В.* *Высокоэффективная жидкостная хроматография.* Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ВЫСОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ,
ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ СТУПЕНИ РАЗДЕЛЕНИЯ**

© 2004 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

Используемый в ректификации принцип определения высоты колонны, эквивалентной теоретической ступени разделения, распространен на область элюентной хроматографии.

В ректификации под теоретической ступенью (тарелкой) понимают такой участок насадочной (пленочной) колонны, на котором реализуется элементарный акт разделения, характеризуемый равновесным значением коэффициента разделения α . Число теоретических ступеней разделения (r) при работе насадочной (пленочной) колонны в безотборном режиме может быть вычислено с помощью уравнения Фенске [1–5], если известны достигаемая степень разделения и α . Путем деления высоты ректифицирующей части колонны на r определяется высота, эквивалентная теоретической ступени – ВЭТС. Отметим, что метод ВЭТС нашел применение не только в ректификации [2–4], но и получил развитие в жидкостной экстракции [5] и циркулярной хроматографии [3, 6] для описания процессов непрерывного разделения.

Сходство между распределительной (экстракционной) хроматографией и основным методом экстракции по Крэгу обсуждалось в [7–9] и представляется нам в первом приближении подобным сходству между ректификацией в насадочных (пленочных) и ступенчатых колоннах. В настоящей работе предпринята попытка распространить используемый в ректификации принцип введения понятия ВЭТС на область элюентной хроматографии.

Схема основного метода экстракции по Крэгу рассматривается в [5, 7]. Процесс разделения в каскаде Крэга осуществляют в безотборном режиме и завершают, когда верхняя (подвижная) фаза достигает последней экстракционной трубки (ступени разделения). Известное из [7] математическое выражение, характеризующее степень разделения методом Крэга двух растворенных веществ, имеет вид

$$R = \Delta r / \omega = t^{1/2} \Delta p / 4(pq)^{1/2},$$

где R – разрешение пиков [7], t – число стадий или циклов разделения, равное числу трубок r [5, 7] (считаем, что t велико и можно допустить $t - 1 = t$ [5, 7]), $p = 1 - q = \varepsilon / (1 + \varepsilon)$ и $\Delta p = p_A - p_B$ (индексы А и В относятся к компонентам исходной разделя-

емой смеси). Расстояние между пиками распределения $\Delta r = t \Delta p$ и ширина пиков $\omega = 4(tpq)^{1/2}$ [5, 7]. Фактор экстракции (ε) определяется в [5, 7] из уравнения

$$\varepsilon = (V_m / V_s) D,$$

где V_m и V_s – объемы подвижной и неподвижной фаз, D – коэффициент распределения, равный отношению равновесных концентраций c_m / c_s [5, 7]. Полагая $D_A > D_B$, имеем

$$\varepsilon_A / \varepsilon_B = D_A / D_B = \alpha.$$

Введем представление о некотором воображаемом компоненте С, пик распределения которого расположен между пиками А и В. Будем считать $\varepsilon_C = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2}$ [5, 10]. С учетом приведенных уравнений получим

$$\Delta p = \varepsilon_C (\alpha - 1) / [(1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})(\alpha^{1/2} + \varepsilon_C)],$$

$$p_C q_C = \varepsilon_C / (1 + \varepsilon_C)^2.$$

При симметричном разделении [5, 10]

$$\varepsilon_B = 1 / \varepsilon_A,$$

$$\Delta p = (\alpha^{1/2} - 1) / (\alpha^{1/2} + 1),$$

$$p_C q_C = 1/4.$$

Определяя $R = \Delta r / \omega_C$, получим

$$t = r = \frac{16R^2 (1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})^2 (\alpha^{1/2} + \varepsilon_C)^2}{(\alpha - 1)^2 \varepsilon_C (1 + \varepsilon_C)^2}.$$

При $\varepsilon_C = 1$ найдем

$$r = 4R^2 \left(\frac{\alpha^{1/2} + 1}{\alpha^{1/2} - 1} \right)^2.$$

Если ε_A мало отличается от ε_B , тогда среднюю геометрическую величину ε_C можно заменить средней арифметической

$$\varepsilon_C \cong (\varepsilon_A + \varepsilon_B) / 2.$$

Для значений α , близких к единице, будем иметь

$$r \cong 4R^2 \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + \varepsilon_C)^2}{\varepsilon_C}, \quad (1)$$

где [1]

$$(\alpha - 1)/(\alpha + 1) \cong 2(\alpha^{1/2} - 1)/(\alpha^{1/2} + 1) \cong \ln \alpha^{1/2}.$$

Одновременно, учитывая данные [9, 11, 12] и полагая, что среднее значение факторов удерживания двух хроматографических пиков

$$(k_A + k_B)/2 = k_C, \quad (2)$$

получим

$$\begin{aligned} R_S &= \frac{2\Delta t_R}{4\sigma_C} = \frac{2(t_{R,C} - t_{R,A})}{4\sigma_C} = \frac{2(t_{R,C} - t_{R,A})N^{1/2}}{t_{R,C} \cdot 4} = \\ &= \frac{2(t'_{R,C} - t'_{R,A})N^{1/2}}{t'_{R,C} + t_0 \cdot 4} = \frac{2(k_C - k_A)N^{1/2}}{k_C + 1 \cdot 4} = \\ &= \frac{2k_C[1 - 2/(\alpha + 1)]N^{1/2}}{k_C + 1 \cdot 4} = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \frac{k_C}{k_C + 1} \frac{N^{1/2}}{2} = \\ &= \frac{(t_{R,B} - t_{R,A})}{2(\sigma_A + \sigma_B)} \cong R(1 + k_C)^{1/2} \end{aligned}$$

или

$$N \cong 4R^2 \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k_C)^3}{k_C^2}. \quad (3)$$

Здесь t_R – время удерживания хроматографических пиков, σ – стандартное отклонение, N – широко применяемое в хроматографии понятие “число теоретических тарелок” [11], $t'_R = t_R - t_0$, где t_0 – время удерживания не сорбирующегося вещества, $R = R_S(t_0/t_{R,C})^{1/2}$ – разрешение пиков А и В, достигаемое на слое сорбента за время t_0 и $k_B/k_A = \alpha$.

Сравнивая (1) и (3) и учитывая связь $k_C = 1/\varepsilon_C$ [7], получим в соответствии с [8, 9, 13–15] уравнения

$$r \cong Nk_C/(1 + k_C) = t_{R,C} t'_{R,C} / \sigma_C^2, \quad (4)$$

где [11]

$$N = [(t_{R,A} + t_{R,B})/(\sigma_A + \sigma_B)]^2.$$

Из приведенных данных следует, что число теоретических ступеней разделения (r) в хроматографической колонке можно оценить по уравнениям (4) или вычислить (по аналогии с ректификацией) из (1), если известны $R = R_S/(1 + k_C)^{1/2}$; $\alpha = k_B/k_A$ и $\varepsilon_C = 1/k_C$, где k_C следует из (2). Необходимые величины можно определить, имея хроматограмму разделения смеси двух соединений (А и В) с близкими характеристиками удерживания. Параметр r , в отличие от N , в большей степени соответствует реальному процессу [13–15]. Путем деления высоты хроматографической колонки на r определяется ВЭТС. Введение в хроматографию

ВЭТС позволяет объяснить хроматографический процесс по аналогии с машиной Крэга [13], более реально оценить эффективность хроматографической колонки [14–16] и распространить общую теорию разделения [1] на область хроматографии с использованием принципа идеального каскада ($\varepsilon_C = 1/k_C = 1$ [8–10, 17, 18]).

В ИОХ РАН разработан и изготавливается программно-аппаратный комплекс для автоматизации приема и обработки хроматографических данных (комплекс “Экохром”). Комплекс включает в себя Программу для приема и обработки хроматографических данных и четырехканальный 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь сигналов от хроматографических детекторов. Предполагается описанную методику оценки r и ВЭТС использовать в комплексе “Экохром”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомиздат, 1960. С. 17–19, 197, 244, 414.
2. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 71, 86.
3. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 26, 59, 150.
4. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: Высш. школа, 1972. С. 228, 235.
5. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 385, 392, 423.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
7. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. С. 504–510, 531.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.
9. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 336.
10. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
11. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир. 1989. С. 18–19.
12. Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
13. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. С. 16–20.
14. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. С. 36.
15. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 59–60.
16. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 336.
17. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1289.
18. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 1. С. 105.

УДК 577.15.024

АДСОРБЦИЯ ПЕРОКСИДАЗЫ НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАТЕ

© 2004 г. Л. Ф. Атякшева, Е. Е. Князева, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай,
А. С. Хомич, А. В. Медведько

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

Поступила в редакцию 06.11.2003 г.

Изучены кинетика и изотермы адсорбции пероксидазы на мезопористом носителе типа МСМ-41. Проведено сравнение каталитических и кинетических свойств адсорбированной и растворенной пероксидазы. Показано, что кинетика адсорбции пероксидазы на мезопористом силикате соответствует двухстадийному механизму: на первой стадии наблюдается слабая обратимая адсорбция, а на второй – необратимое связывание. Установлено, что константа скорости десорбции первой стадии не зависит от метода определения белка в контактном растворе и равна $1.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; изотерма адсорбции имеет вид изотермы Ленгмюра. Определена величина поверхности силиката МСМ-41, доступная для адсорбции молекул пероксидазы, которая составляет $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Сделан вывод, что максимальной удельной активностью обладают образцы при малых степенях заполнения.

В 90-х годах XX столетия появились первые работы по адсорбционной иммобилизации ферментов на цеолитах и цеолитоподобных адсорбентах. Исследованы ферменты, интересные для промышленного биотехнологического использования. Это – различные липазы, фосфатазы, протеиназы, пероксидазы [1–6]. Адсорбция липазы из *Aspergillus oryzae* (сферическая глобула с диаметром 41 Å) изучена на мезопористых носителях М41S с диаметром пор 37–48 Å [1]. Величина адсорбции и активность адсорбированного фермента уменьшаются с повышением температуры. Активность гетерогенного образца уменьшается вдвое после четырехкратного использования. Адсорбцию липазы из *Candida cylindracea* проводили на цеолите Y с размером кристаллита 2.43 нм и размером пор 1.6 нм [2]. Константы Михаэлиса для иммобилизованного и растворимого фермента совпадают и равны 8.1–8.2 мМ. Максимальная скорость реакции уменьшается вдвое после иммобилизации фермента на цеолите, 1 г цеолита связывает 8.2 мг фермента.

Исследованы гетерогенные катализаторы на основе рекомбинантной кутиназы из *Fusarium solani pisi*, иммобилизованной на цеолитах [3–6]. Авторы делают вывод о том, что фермент адсорбируется на внешней поверхности цеолитного кристалла [5]. Величина адсорбции составляет 12–18 мг белка на 1 г цеолита. Методом флуоресцентной эмиссии в работе [5] показано, что конформационные изменения кутиназы в адсорбционных слоях максимальны в случае использования сильно dealюминированных цеолитов, таких как NaDY, NaZSM-5 (Si/Al = 40). Иммобилизацию пероксидазы на различных носителях [7–12] используют, как правило, при создании биосенсоров высокой чувствительности для определения

пероксида водорода. В работе [11], например, пероксидазу хрена адсорбировали совместно с метиленовым зеленым в качестве медиатора на Y-цеолите с размером пор от 2.0 до 60 нм. В работе [12] пероксидазу адсорбировали на цеолите β-типа, а в качестве медиатора использовали метиленовый синий.

Использование ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье позволило обнаружить различие в спектрах поглощения исходного образца и образца с нанесенным ферментом. На основании полученных данных был сделан вывод о взаимодействии пероксидазы хрена и цеолита β-типа [12]. Авторами работы [13] изучена адсорбционная иммобилизация хлоропероксидазы из плесневых грибов *Caldaromyces fumago* на мезопористых силикатных адсорбентах MCF, SBA-16, SBA-15 и MCM-48.

Главной отличительной чертой цитированных публикаций являются качественный характер исследования и наличие принудительного характера адсорбции. Цель настоящей работы – изучение кинетики и изотерм адсорбции пероксидазы на мезопористом носителе типа МСМ-41 и сравнение каталитических и кинетических свойств адсорбированной и растворенной пероксидазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбат. Для работы использовали пероксидазу из хрена (“Reanal”), представляющую собой обессоленный лиофилизированный порошок. Активность препарата, определенная по *o*-дианизидину, составляет 350 ед/мг.

Адсорбент. В качестве носителя для иммобилизации фермента использовали мезопористый силикат со структурой типа МСМ-41. Мезопорис-

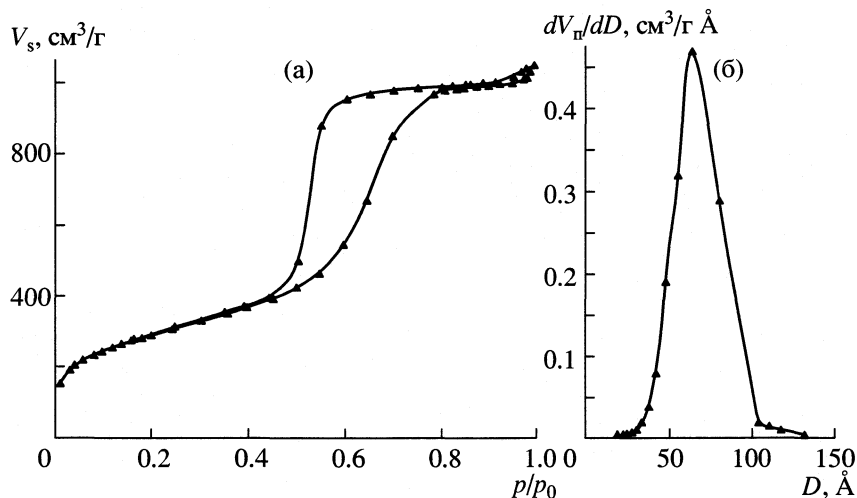
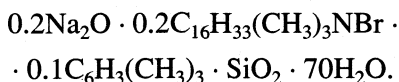


Рис. 1. К определению параметров пористой структуры мезопористого силиката;

а – изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (V_s – сорбированный объем); б – кривая распределения пор по диаметру (V_p – объем пор).

тые материалы – новый класс сорбентов, пористая структура которых состоит из одномерных каналов с диаметром 20–100 Å, образующих гексагональную упаковку. Синтез таких материалов проводят методом мицеллярного темплатирования. В данной работе мезопористый силикат синтезировали из реакционной смеси состава



К водной суспензии, содержащей расчетные количества бромида цетилтриметиламмония и триметилбензола, при перемешивании добавляли раствор силиката натрия, pH смеси регулировали добавлением серной кислоты. Полученную смесь кристаллизовали в автоклаве при 105°C и соответствующем давлении в течение суток. После кристаллизации продукт отмывали от непрореагировавшего ПАВ, сушили и прокаливали для удаления темплата, окклюдированного в структуре, при 550°C в токе воздуха в течение 24 ч.

Характеристики пористой структуры мезопористого силиката определяли на основании расчета изотермы низкотемпературной адсорбции азота, полученной на поромере ASAP 2010N (Micromeritics). Изотерма адсорбции–десорбции азота и кривая распределения пор представлены на рис. 1. Величина поверхности синтезированного образца составила 1000 м²/г, объем пор 1.54 см³/г, средний диаметр пор 60 Å.

Определение содержания пероксидазы по полосе Сорс проводили спектрофотометрически при длине волны 401 нм. Этот пик соответствует поглощению гем-группы активного центра. Измерения оптической плотности проводили в кюветах $l = 1$ см на спектрофотометре Milton Roy Spectronic Genesys.

Определение активности пероксидазы. Для определения каталитической активности пероксидазы в растворе и в иммобилизованном состоянии использовали реакцию пероксидазного окисления иодид-ионов пероксидом водорода. Реакцию проводили в ацетатном буферном растворе pH 5.0, когда неферментативная реакция практически не происходит. Исследование кинетики накопления свободного иода проводили на фотоэлектрическом концентрационном калориметре КФК-2МП при длине волны 400 нм. Для учета фоновой реакции параллельно проводили реакцию окисления иодистого калия пероксидом водорода в тех же условиях, но в отсутствие фермента. Активность фермента определяли по начальной скорости реакции, полученной из соответствующей кинетической кривой.

Адсорбцию фермента проводили из буферных (pH 5.0) и водных растворов при 6–7°C. В пробирки помещали точные навески адсорбента (5–50 мг), добавляли 4–5 мл раствора фермента и помещали в холодильник. Концентрацию фермента варьировали в пределах 0.0065–0.15 мг/мл (1.9×10^{-8} – 4.3×10^{-6} М). Параллельно проводили контрольные опыты, используя растворы фермента таких же концентраций, но без адсорбента. Периодически проводили определение содержания пероксидазы по полосе Сорс и по каталитической активности в реакции пероксидазного окисления иодида калия пероксидом водорода. Время проведения адсорбции изменяли от нескольких часов до нескольких суток. Для получения изотермы адсорбции оптимальное время адсорбции составило 1 сутки.

Десорбцию пероксидазы с поверхности образцов проводили в буферном растворе. Предварительно образцы после адсорбции отделяли от кон-

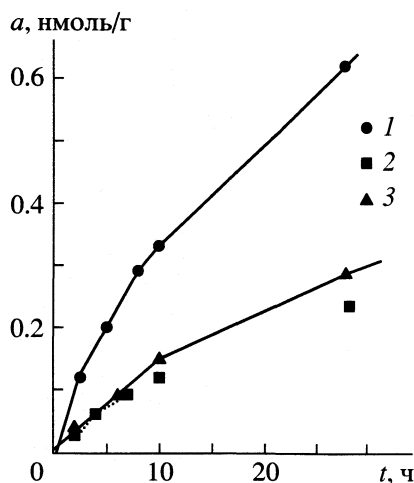


Рис. 2. Кинетика адсорбции пероксидазы на МСМ-41 при разных начальных концентрациях белка: 1, 2 – 7.3×10^{-7} , 3 – 3.7×10^{-7} М. Концентрацию белка определяли по полосе Core (1 и 3) или по активности (2).

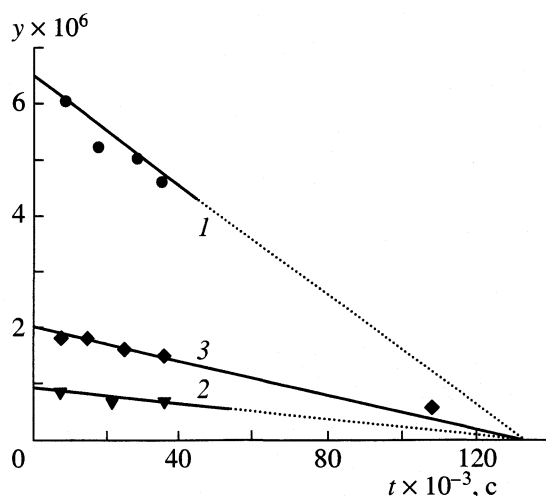


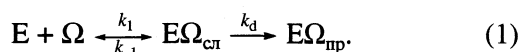
Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции пероксидазы в координатах уравнения (2), 1–3 – см. рис. 2.

тактных растворов, промывали буферным раствором до того момента, когда оптическая плотность промывной жидкости не отличалась от оптической плотности буферного раствора. Время деадсорбции составляло от 1 до 5 суток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность белка как адсорбата связана с неоднородностью его свойств: наличием олигомерных структур, присутствием на поверхности неодинаковых контактных участков, возможностью многоточечного связывания белка с носителем и т.д. В работе [14] предположено, что даже при необратимости связывания белка экспериментально можно обнаружить обратимую “преадасорбционную” стадию. В этом случае образованию прочных адсорбционных или химических связей предшествует слабая адсорбция. Сначала образуются различные “одноточечные” и “двухточечные” связанные состояния, за ними следует появление системы связей по некоторой контактной линии и, наконец, по определенной контактной плоскости. На первых этапах процесса адсорбции энергия связи адсорбата с носителем достаточно мала, и здесь можно ожидать обратимости адсорбции. На последующих этапах иммобилизация становится кинетически необратимой.

Простейшая кинетическая схема иммобилизации фермента, предложенная в работе [14], выглядит так:



Здесь E – фермент в растворе, Ω – контактная площадка адсорбента, $E\Omega_{\text{ст}}$ – слабосвязанное (например “преадасорбционное”) состояние и $E\Omega_{\text{пр}}$ – прочно связанное состояние фермента на носителе.

Первая стадия адсорбции в схеме (1) представляет собой обратимую бимолекулярную реакцию. Для нахождения кинетических постоянных этой стадии (k_1 и k_{-1}) в работе [14] предложено уравнение

$$y = \ln\left(\frac{1-a\theta}{1-\theta}\right)/t = (1-a)k_1E_0 + \frac{(a-1)}{2}k_1k_{-1}E_0t. \quad (2)$$

Здесь t – время, $\theta = E_{\text{адс}}/E_{\text{max}}$ – степень заполнения носителя ферментом, $E_{\text{адс}}$ и E_{max} – соответственно количество фермента в адсорбционном слое и при монослойном заполнении, E_0 – начальная концентрация фермента в растворе, $a = E_{\text{max}}/E_{0V}$, где V – объем раствора.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые адсорбции пероксидазы из хрена на мезопористом носителе МСМ-41 в разных координатах. Из графика (рис. 3), построенного в координатах уравнения (2), легко найти обе кинетические постоянные процесса обратимой адсорбции пероксидазы:

$$R_{\text{орд}} = (1-a)k_1E_0 \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{R_{\text{орд}}V}{V E_0 - E_{\text{max}}}, \quad (3)$$

$$R_{\text{абс}} = 2/k_{-1} \quad \text{или} \quad k_{-1} = 2/R_{\text{абс}}. \quad (4)$$

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Построение графика в координатах уравнения (2) дает очень важные сведения о кинетическом механизме адсорбции. Если процесс кинетически необратим ($k_{-1} \approx 0$), $R_{\text{абс}} = \infty$, прямая должна (в отличие от данных, приведенных на рис. 2) идти параллельно абсциссе. Согласно (4), значение $R_{\text{абс}}$ не зависит ни от E_0 , ни от E_{max} , что реально наблюдается при адсорбции пероксидазы (табл. 1). По данным [14] этот факт является критерием не-

Таблица 1. Кинетические параметры обратимой адсорбции пероксидазы на мезопористом силикате, определенные по данным рис. 3 (I – поlose Core, II – по активности)

Метод	$E_0 \times 10^6$, М	a	$R_{\text{орд}} \times 10^6$, с^{-1}	$R_{\text{абс}} \times 10^{-3}$, с	k_1 , $\text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$	$k_{-1} \times 10^5$, с^{-1}
I	0.73	0.39	6.2	138	14	1.4
I	0.37	0.78	2	138	4.5	1.4
II	0.73	0.39	0.86	139	11	1.4

осложненности процесса адсорбции пероксидазы на мезопористом силикате ассоциацией адсорбата. И, наоборот, зависимость $R_{\text{абс}}$ от E_0 служила бы указанием на необходимость рассматривать более сложные схемы процесса адсорбции, разбираемые в [14]. Таким образом, первая стадия адсорбции пероксидазы на мезопористом носителе согласно схеме (1) обратима, а константа скорости десорбции не зависит от метода определения белка в контактном растворе и равна $1.4 \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$.

На рис. 4 представлена изотерма адсорбции пероксидазы на силикате МСМ-41. На величину адсорбции не влияет изменение навески адсорбента, замена буферного раствора на воду. Если провести последующую доадсорбцию пероксидазы на образце, то полученные величины адсорбции ложатся на ту же кривую рис. 4. Изотерма адсорбции пероксидазы на адсорбенте МСМ-41 при остаточных концентрациях фермента в растворе, превышающих 0.01 мг/мл, внешне напоминает изотерму Ленгмюра. В настоящее время принято считать, что для обработки экспериментальных изотерм это уравнение может быть использовано, если необходимо определить максимальную адсорбционную емкость [15]. Такой подход может быть полезен, однако, при этом уравнение не соответствует какой-либо реальной модели адсорбции, а константы могут не иметь физического смысла. В соответствии с таким подходом проведено спрямление в двойных обратных координатах изотермы адсорбции пероксидазы на МСМ-41 и определена величина предельной адсорбции, которая составляет 6.5 мг/г.

Для сравнения закономерностей адсорбции нами была получена также изотерма адсорбции пероксидазы на широкопористом гидротермальном силикагеле ($s_{\text{уд}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Эта изотерма также спрямляется в двойных обратных координатах, что позволило определить величину предельной адсорбции. Если сравнить предельные адсорбции пероксидазы на широкопористом силикагеле (0.6 мг/г) и мезопористом силикате МСМ-41 (6.5 мг/г), то, зная удельную поверхность силикагеля ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), можно оценить величину поверхности силиката МСМ-41, доступную для адсорбции молекул пероксидазы, размер глобулы которой соизмерим с диаметром пор адсорбента (40 и 60 Å соответственно). Она составляет $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ (по сравнению с поверхнос-

тью, доступной для низкотемпературной адсорбции азота $1000 \text{ м}^2/\text{г}$).

Адсорбция пероксидазы на МСМ-41 в расчете на единицу массы значительно выше, чем на силикагеле, что может служить косвенным подтверждением адсорбции фермента в порах адсорбента. Прямое доказательство адсорбции макромолекул в мезопорах было получено в [12]. Исследования адсорбции цитохрома на МСМ-41, проведенные авторами данной работы, показали, что на внешней поверхности мезопористого материала адсорбируется не более 3% цитохрома, а основная его часть адсорбируется непосредственно в порах.

Гетерогенные биокатализаторы на основе пероксидазы, иммобилизованной на мезопористом силикате типа МСМ-41, исследованы в реакции пероксидазного окисления йодистого калия. Все образцы оказались каталитически активными, однако, их активность невелика. Зная активность образца и величину адсорбции пероксидазы, рассчитали удельную активность иммобилизованной пероксидазы. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 5.

Как видно из приведенных данных, активность гетерогенного катализатора уменьшается с увеличением адсорбции, максимальной удельной ак-

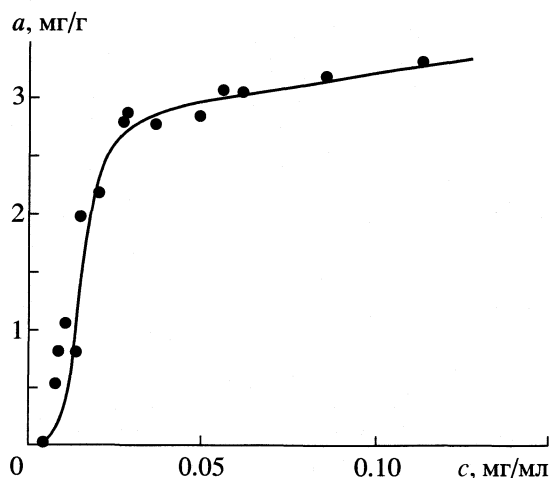
**Рис. 4.** Адсорбция пероксидазы на МСМ-41. Время адсорбции 24 ч при 6–8°C. Количество адсорбированного белка определяли по полосе Core.

Таблица 2. Значения адсорбции (a , мг/г; по полосе Сореп) и активности (A , ммоль/мин; $A_{уд}$, ммоль/(мин/мг)) пероксидазы, иммобилизованной на МСМ-41

a	θ	A	$A_{уд}$	a	θ	A	$A_{уд}$
0.08	0.013	0.014	17.5	2.40	0.384	0.026	1.1
0.80	0.128	0.020	2.5	2.70	0.432	0.028	1.0
1.45	0.232	0.023	1.6	2.85	0.456	0.030	1.0

тивностью обладают образцы при малых степенях заполнения. Такая картина обусловлена ассоциацией белка на поверхности. Зависимость удельной активности иммобилизованной пероксидазы от степени заполнения поверхности (рис. 5) спрямляется в координатах уравнения

$$\ln A_{уд} = \ln A_1 - k\theta.$$

Из линейной зависимости определена удельная активность единичной молекулы пероксидазы, иммобилизованной на поверхности МСМ-41. Она составляет 27 ммоль/(мин мг).

Иммобилизация фермента на поверхности мезопористого силиката МСМ-41 не приводит к изменению константы Михаэлиса, характеризующей сродство фермента и субстрата. Значение константы Михаэлиса по пероксиду водорода составляет 3×10^{-4} М. Значение максимальной скорости в реакции пероксидазного окисления йодистого калия в растворе $v_{max} = 300$ ммоль/(мин мг). Величина удельной активности единичной молекулы иммобилизованной пероксидазы составляет 27 ммоль/(мин мг). Очевидно, что адсорбция молекулы пероксидазы на поверхности МСМ-41 приводит к значительному падению ее каталитической активности.

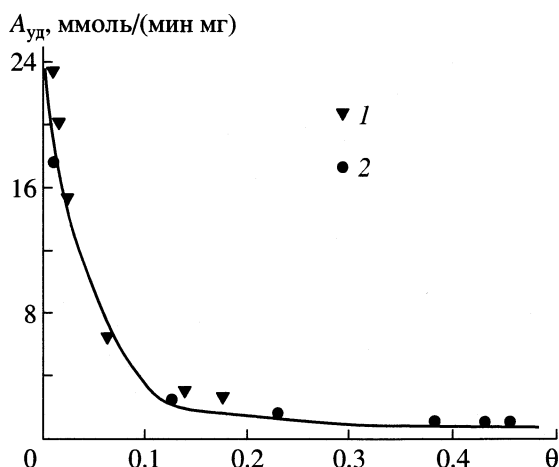


Рис. 5. Зависимость удельной активности адсорбированной пероксидазы от степени заполнения. Адсорбцию измеряли по активности (1) или по полосе Сореп (2).

Поскольку в ряде работ [2–6] гетерогенные биокатализаторы на основе иммобилизованных ферментов получают принудительной адсорбцией последних, нами были получены соответствующие образцы. Сравнение активности при многократном проведении каталитической реакции на одном и том же образце показало, что после каждого цикла каталитической реакции происходит уменьшение активности такого гетерогенного образца. Если же образец получен путем “равновесной” адсорбции из растворов пероксидазы, то его активность практически не уменьшается, по крайней мере, 5–7 циклов. Авторы работ [3, 5], использовавшие принудительную иммобилизацию для получения гетерогенных катализаторов на основе ферментов, адсорбированных на мезопористых адсорбентах, также отмечали быстрое падение активности биокатализаторов.

Таким образом, полученные нами гетерогенные катализаторы на основе пероксидазы, адсорбированной на мезопористом носителе МСМ-41, обладают достаточной стабильностью по сравнению с другими ферментными катализаторами, полученными принудительной адсорбцией на аналогичных носителях.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Macario A., Calabro V., Curcio S. et al. // Studies in Surface and Catalysis 142 / Ed by R. Aiello, G. Giordano, F. Testa. 2002. P. 1561.
2. Knezevic Z., Mojovic L., Adnadjevic B. // Enzyme Microb. Technology. 1998. V. 22. P. 275.
3. Serralha F.N., Lopes J.M., Lemos F. et al. // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 1998. V. 4. P. 303.
4. Serralha F.N., Lopes J.M., Vierira Ferreira L.F. et al. // Catalysis Letters. 2001. V. 73. № 1. P. 63.
5. Goncalves A.P.V., Lopes J.M., Lemos F. et al. // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 1996. V. 1. P. 53.
6. Goncalves A.P.V., Lopes J.M., Lemos F. et al. // Enzyme Microb. Technology. 1997. V. 20. P. 93.
7. Liu H., Zhang X., Wei J., Yu T. // Anal. Chem. 1996. V. 329. P. 97.
8. Liu Y., Liu H., Deng J., Yu T. // Ibid. 1995. V. 316. P. 65.
9. Miao Y., Tan S. N. // Ibid. 2001. V. 437. P. 87.
10. Wu Z., Wang B., Cheng Z. et al. // Biosens. Bioelect. 2001. V. 16. P. 47.
11. Liu B., Yan F., Kong J., Deng J. // Anal. Chem. 1999. V. 386. P. 31.
12. Liu B., Liu Z., Chen D. et al. // Ibid. 2000. V. 367. P. 539.
13. Han Y.J., Watson J. T., Stucky G. D., Butler A. // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 2002. V. 17. P. 1.
14. Полтораки О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. Т. 23. № 6. С. 527.
15. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита. М.: Мир, 1986. 475 с.

УДК 539.192

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЦИТИДИЛОВАЯ КИСЛОТА–ПОЛИАЛЛИЛАМИН ГИДРОХЛОРИД

© 2004 г. Н. В. Аполонник*, З. И. Дудник**, В. И. Коробков*, М. М. Монтрель***, Б. И. Сухоруков***, Л. И. Шабарчина***

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

**Московский физико-технический институт (университет)

***Российская академия наук, институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино, Московская область

Поступила в редакцию 23.12.2003 г.

Методом поочередной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на твердую подложку получены тонкие мультислойные пленки полицитидиловая кислота–полиаллиламин гидрохлорид. Исследованы их структура и сорбционные свойства по отношению к некоторым нуклеиновым мономерам. Обнаружена зависимость структурных параметров пленки (средняя толщина слоев, шероховатость и морфология поверхности) от ионной силы и рН растворов полиэлектролитов, из которых изготавливались пленки. Показана связь этих структурных параметров с технологическими деталями получения пленок и их сорбционными характеристиками.

Мультислойные полиэлектролитные пленки представляют собой достаточно однородные по толщине чередующиеся слои поликатионов и полианионов, которые прочно соединяются друг с другом в основном за счет электростатических взаимодействий [1]. Они изготавливаются методом поочередной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на твердую подложку [2, 3]. Такие пленки предлагаются к использованию для модификации проницаемости пористых мембран, а также в качестве защитных покрытий и чувствительных элементов биосенсорных устройств [4–6]. В последнем случае одним из компонентов пленок должны быть особые сенсорные или рецепторные молекулы, например, молекулы белков-рецепторов, антитела, нуклеиновые кислоты [7–9]. Для контроля требуемых свойств полиэлектролитных пленок в первую очередь измеряют их структурные параметры, такие, например, как толщину слоев, а также химический состав (соотношение компонентов). Эти параметры, в свою очередь, связаны с особенностями технологии получения пленок. Так, известно, что мультислойные полиэлектролитные пленки, выращенные из растворов с высокой концентрацией низкомолекулярной соли, имеют значительно большую толщину слоев, чем пленки, полученные из бессолевых растворов [10,11].

Полиэлектролитные пленки полицитидиловая кислота(полиЦ)–полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ) были получены нами ранее [12–14] с целью изучения их сорбционных свойств по отношению к некоторым лигандам, для которых ожидалась вы-

сокая специфичность связывания с молекулами полиЦ (по механизму комплементарного узнавания). При этом выявилась необходимость более подробного исследования зависимости структурных и сорбционных характеристик таких пленок от технологических параметров изготовления пленок. В данной работе представлены результаты такого исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали поликатионы: полиэтиленимин (ПЭИ) и ПАГ фирмы “Aldrich” и полианион–полиЦ фирмы “Sigma”. Изготовление мультислойных пленок, состоящих из одного слоя прекурсора и чередующихся слоев полианион–поликатион вида: ПЭИ–[полиЦ–ПАГ]_n проводили методом поочередной адсорбции на УФ-прозрачные кварцевые подложки, в соответствии с технологическими режимами, изложенными в [15, 16]. Концентрации ПЭИ и ПАГ составляли 0.5 мг/мл, а концентрация полиЦ – 0.25 мг/мл. Ионную силу и рН растворов полимеров и ионную силу промывных растворов контролировали перед изготовлением каждого образца. За нанесением слоев следили по полосе УФ-поглощения полиЦ (270 нм); полианионы не поглощали свет ни в видимом, ни в УФ-диапазоне. После 15 мин выдерживания в растворе полиэлектролита для предотвращения попадания его остатков на пленке в раствор другого полиэлектролита, пленку на подложке дважды промывали в бидистиллированной воде. Вода могла либо содержать NaCl в той же concentra-

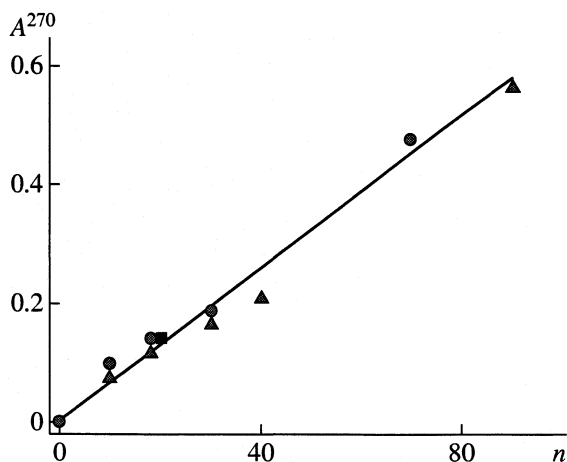


Рис. 1. Зависимость интенсивности поглощения пленок полиЦ–ПАГ, выращенных из растворов, не содержащих низкомолекулярной соли, в максимуме полосы 270 нм (полиЦ) от числа нанесенных пар слоев полиЦ–ПАГ для разных образцов пленок.

ции, что и растворы полимеров, либо не содержать низкомолекулярной соли.

Пленки, использовавшиеся для измерения толщины, занимали не более 1/3 подложки, а использовавшиеся для изучения сорбции лигандов с помощью автордиографии, занимали всю поверхность подложки.

Сорбцию нуклеиновых мономеров пленками исследовали по методике, изложенной в [12, 13]. Для этого 1мМ раствор 5'-нуклеозидмонофосфата растворяли в 10 мМ NaCl, охлаждали до ~2°C в водно-ледяной бане и выдерживали в этом растворе пленку в течение 3 мин. Затем пленку промывали дважды в 10 мМ растворе NaCl при той же температуре и далее либо высушивали для автордиографии, либо помещали в такой же водно-солевой раствор объемом 2 мл, но при комнатной температуре, и концентрацию десорбированного мономера измеряли на спектрофотометре. Поскольку площадь пленки была равна площади сечения раствора в кювете, взятого перпендикулярно световому пучку, то количество сорбированного лиганда на нуклеотид оценивали просто по отношению оптических плотностей раствора с десорбированным мономером и пленки, умноженных на обратное отношение их коэффициентов экстинкции.

Процедура регистрации связывания пленками ¹⁴C-меченых нуклеиновых мономеров изложена в [14]. Активность использованного радионуклида 5'УМФ составляла 10 мкКи/мл. Картины распределения атомов радионуклида по поверхности образца (автордиограмму) регистрировали с помощью радиографической пленки типа Retina-XBM.

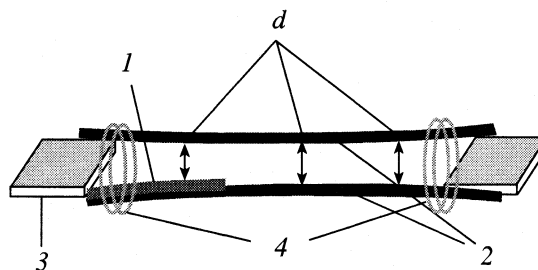


Рис. 2. Схема измерения толщины полиэлектролитных пленок (1) по интерференции видимого света в воздушном зазоре между двумя кварцевыми пластинками (2), 3 – прокладка, 4 – зажимы, *d* – измеряемые расстояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены и исследованы четыре типа мультислойных пленок полиЦ–ПАГ: выращенные из бессолевых растворов полиэлектролитов и из высокосолевого раствора, содержавшего 0.1 М NaCl; при нейтральных и кислых значениях pH. Результаты контроля нанесения пленок полиЦ–ПАГ показаны на рис. 1 в виде зависимостей оптической плотности при 270 нм (A^{270}) от числа пар слоев (*n*). Линейная зависимость $A^{270}(n)$ указывает на приблизительно одинаковость средней толщины всех слоев полиЦ и позволяет нам предположить, что средняя толщина всех слоев второго компонента пленки (ПАГ) также одинакова. На этом основании можно определить среднюю толщину пары слоев полиЦ–ПАГ путем прямого измерения общей толщины мультислойной пленки, которая определялась интерференционным методом по схеме, представленной на рис. 2. Тонкая прямоугольная кварцевая пластинка, на одном конце которой была нанесена полиэлектролитная пленка, прикладывалась к другой пластинке такой же формы, но без пленки. С обоих концов пластинки отделялись друг от друга тонкими прокладками, а сверху стягивались резиновыми кольцами таким образом, чтобы свет, выходящий из щели спектрометра, интерферировал в получаемом зазоре между пластинками. Вследствие напряжений, создаваемых кольцами, пластинки немного прогибаются, и расстояние между ними плавно меняется при продвижении от одного конца к другому. Перемещая пару пластинок перед щелью спектрометра, можно получить набор интерференционных картин, по которым легко построить зависимость изменения толщины воздушного зазора между пластинками от их положения относительно щели. В том месте, где на одной из пластинок нанесена пленка, на этой зависимости появляется скачок. Его величина и определяет толщину пленки.

Для вычисления толщины пленки, экспериментальную зависимость $d(l)$ (*d* – толщина воз-

душного зазора, l – расстояние от начальной точки продвижения пластинок) экстраполировали квадратичной параболой (рис. 3). Значения толщины различных пленок, содержащих 20–30 пар слоев, полученные этим методом, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, средняя толщина слоев полимеров гораздо больше диаметра этих линейных молекул. Видно также, что на толщину полученных пленок сильно влияют как ионная сила низкомолекулярного электролита, присутствующего в растворе полимера, так и величина pH этого раствора. При одном и том же значении ионной силы толщина пары слоев тем больше, чем выше значение pH. Если же фиксировано значение pH растворов, то большей толщиной обладают пленки, полученные из растворов с меньшей ионной силой, в пределе – совсем не содержащие низкомолекулярной соли. Данный результат представляет особый интерес, так как до сих пор считалось, что увеличения толщины слоя полиэлектролита можно достигнуть именно повышением концентрации низкомолекулярной соли в растворе полиэлектролита. Нам представляется, что причина такого необычного влияния ионной силы раствора на рост пленок связана с особыми свойствами полицитидиловой кислоты как полиамфолита, а именно с весьма сильной зависимостью ее кажущегося значения pK от ионной силы. Как известно, полиЦ имеет два типа заряженных групп: PO_2^- с $pK \sim 1$ (которые экранируются катионами щелочных металлов) и цитозиновые основания, которые имеют эффективное значение pK от 4 до 6.5 в зависимости от ионной силы. Таким образом, суммарный отрицательный заряд полиЦ в нейтральном растворе с низкой ионной силой может вследствие частичного протонирования оснований, имеющих в этих солевых условиях pK в нейтральной области, быть ниже, чем ее заряд в нейтральном растворе высокой ионной силы, т.е. большая гибкость полимерной цепи будет обеспечиваться именно в бессолевой среде.

Спектры УФ-поглощения пленок полиЦ–ПАГ позволяют оценить нижнюю границу толщины слоя полиЦ в паре полиЦ–ПАГ [14]. Такая оценка, проведенная для исследованных пленок, пока-

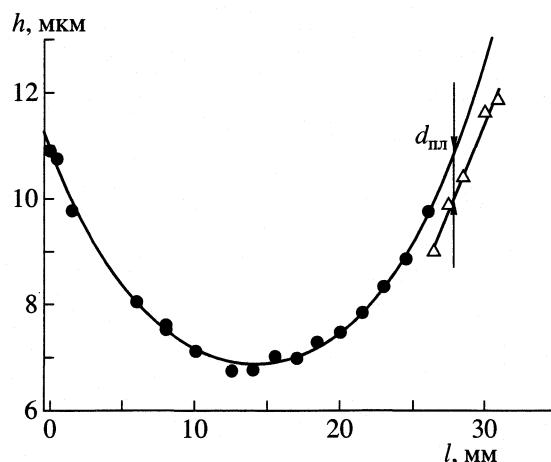


Рис. 3. Определение толщины полиэлектролитной пленки по серии измерений толщины воздушного зазора (h) между пластинками; на одну из них нанесена пленка, l – расстояние от одного из концов пары пластинок.

зывает, что подавляющую часть пространства в них ($\geq 60\%$), занимают именно слои полиЦ.

Рассмотрим теперь, как же сорбируют упомянутые выше пленки один из нуклеозид-5'-монофосфатов – 5'ГМФ, который будучи отрицательно заряженным в использовавшемся диапазоне pH, мог образовывать до трех водородных связей с комплементарными цитозиновыми основаниями полиЦ. Детали процедуры сорбции с последующей спектрофотометрической регистрацией описаны выше и в работах [12, 13]. Представленные в таблице результаты показывают, что в пересчете на один нуклеотид полиЦ лучше всего сорбируют 5'ГМФ пленки, выращенные из солевых растворов (по сравнению с бессолевыми), несмотря на то, что они имеют меньшую толщину и содержат меньше полиЦ. При одинаковой ионной силе растворов полиЦ и ПАГ лучшую сорбцию показывают пленки, выращенные из кислых растворов, по сравнению с нейтральными. Чем тоньше пленка, тем эффективнее она сорбировала 5'ГМФ.

Помимо указанных зависимостей, следует обратить внимание на крайне малую степень связывания 5'ГМФ с полиЦ, иммобилизованной в пленке. На связывание какого-либо лиганда пленкой помимо взаимодействия лиганд–полимер оказывают

Толщина пары слоев полиЦ/ПАГ ($d_{пл}$) и количество (a) сорбированного 5'ГМФ (на нуклеотид полиЦ)

Пленка	μ	pH (полиЦ)	pH (ПАГ)	$d_{пл}$, Å	a	pH (полиЦ)	pH (ПАГ)	$d_{пл}$, Å	a
Нейтральная						Кислая			
Бессолевая	0	6.5	4.2	98 ± 5	0.003	5.4	4.7	84 ± 6	0.008
Солевая	0.1	7.1	6.2	47 ± 4	0.007	5.4	5.5	24 ± 3	0.030

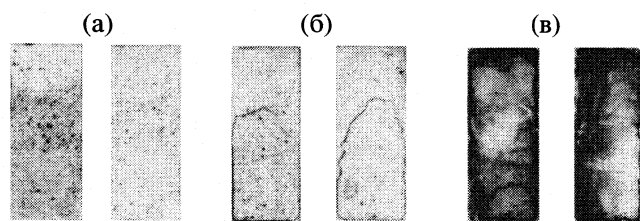


Рис. 4. Авторадиограммы пленок полиЦ–ПАГ после сорбции ими некомплементарного нуклеинового мономера 5'УМФ. Пленки изготовлены из бессолевых растворов полимеров (а) и из растворов, содержащих 0.1 М NaCl (б, в); $n = 2$ (б), 8 (в) и 20 (а).

влияние иные факторы: взаимодействие с другими компонентами пленки, стерические препятствия, возникающие в достаточно плотно упакованной полиэлектролитной системе, проницаемость пленки для лиганда. Для того, чтобы выявить возможность управления такой проницаемостью, мы провели исследование сорбции некоторых ^{14}C -меченых нуклеиновых мономеров с регистрацией связывания метки методом автордиографии.

На рис. 4 показаны авторадиограммы пленок полиЦ–ПАГ после сорбции ими 5'УМФ из его 1 мМ раствора. Образцы отличались друг от друга концентрацией NaCl в растворах полиэлектролитов, которые использовались при изготовлении пленок. Видно, что даже при меньшем числе слоев сорбция 5'УМФ оказывалась значительно больше у тех пленок, которые были изготовлены при высокой ионной силе, по сравнению с пленками, выращенными из бессолевых растворов полимеров (рис. 4а и в). Только “солевые” пленки обнаруживали увеличение сорбции радионуклида с ростом числа слоев (рис. 4б и в). Пленки же, выращенные из бессолевых растворов полимеров, одинаково плохо сорбировали 5'УМФ при любом числе слоев. Это позволяет предположить, что ухудшение сорбции бессолевыми пленками по сравнению с солевыми связано с ухудшением проницаемости их для лиганда, который не может проникнуть внутрь пленки.

Авторадиограммы показывают, что распределение сорбированного радионуклида вдоль солевых пленок было макроскопически неоднородным. По-видимому, это отражает какие-то структурные неоднородности в строении самих пленок, возникающие в процессе их изготовления. Указанные неоднородности, тем не менее, гораздо слабее влияют на сорбцию нуклеозидмонофосфата, чем различия в строении пленок, вызываемых наличием низкомолекулярной соли в исходных растворах полиэлектролитов.

Пленки полиЦ–ПАГ, выращенные из солевых и бессолевых растворов, различались не только по толщине слоев полимеров и сорбции нуклеиновых мономеров, но и по морфологии поверхно-

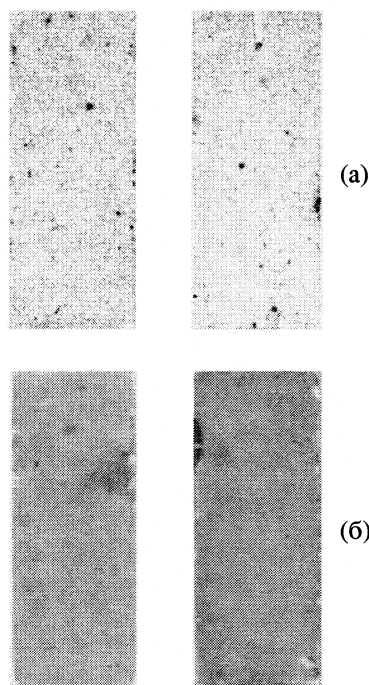


Рис. 5. Влияние режима промывания пленок, полученных из растворов полимеров в 0.1 М NaCl, на сорбцию ими 5'УМФ; а – промывание бидистиллированной водой, (б) – промывание 0.1 М NaCl; $n = 14$.

сти. Приготовленные из бессолевых растворов имели гладкую, ровную поверхность, достаточно однородную по толщине, о чем можно было судить по равномерному окрашиванию пленки в полихроматическом свете. Пленки же, изготовленные из солевых растворов, имели сильно шероховатую поверхность, которая под микроскопом имела причудливый рельеф долин и гряд с характерными размерами 2–5 мкм. Никаких следов микроразделов соли на шероховатой поверхности не обнаруживалось. При этом некоторые области таких пленок протяженностью в несколько миллиметров могли быть совершенно гладкими, как и в бессолевые пленки.

Для выявления причин плохой проницаемости бессолевых пленок для нуклеиновых мономеров мы, оставив ионный состав растворов полиэлектролитов тем же самым (0.1 М NaCl), варьировали его в промывных растворах. В первом случае промывной раствор содержал ту же концентрацию низкомолекулярной соли, что и растворы полимеров, а во втором – низкомолекулярная соль отсутствовала: промывку осуществляли бидистиллированной водой. Оказалось, что при одинаковом числе пар слоев и примерно одинаковом содержании полицитидиловой кислоты сорбция 5'УМФ пленками, изготавливавшимися с промывом солевым раствором, была существенно выше, чем для пленок, которые при изготовлении

промывались только водой (рис. 5). Сильно влияя на сорбцию нуклеинового мономера, режим промывки пленок практически не оказал никакого влияния на морфологию их поверхности. Она оказалась одинаковой для обоих типов солевых пленок. По-видимому, значительное уменьшение сорбции 5'УМФ пленками с бессолевым промывкой вызвано формированием протяженных контактов поликатион–полианион в области примыкания соседних слоев противоположно заряженных полиэлектролитов. Если в этих областях отсутствуют низкомолекулярные противоионы, то транспорт заряженных лигандов поперек слоев такой системы должен быть затруднен, так как механизм ионного обмена, облегчающий их диффузию, не будет работать в областях межслоевых границ.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (код проекта № 01-03-32570).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bertrand P., Jonas A., Laschewsky A., Legras R.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. P. 319.
2. *Decher G., Hong J.-D.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 46. P. 321.
3. *Decher G.* // *Sci.* 1997. V. 227. P. 1232.
4. *Elbert D.L., Herbert C.B., Hubbell J.A.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 5355.
5. *Levasalmi J., McCarthy T.J.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 1752.
6. *Yang X., Jonson S., Shi J. et al.* // *Sensors Actuat. B.* 1997. V. 45. P. 87.
7. *Hong J.-D., Lowack K., Schmitt J., Decher G.* // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1993. V. 93. P. 160.
8. *Львов Ю.М., Дехер Г.* // *Кристаллография.* 1994. Т. 39. С. 696.
9. *Montrel M.M., Sukhorukov G.B., Petrov A.I. et al.* // *Sensors Actuat. B.* 1997. V. 42. P. 225.
10. *Losche M., Schmitt J., Decher G. et al.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 8893.
11. *Dubas S.T., Schlenoff J.B.* // *Ibid.* 1999. V. 32. P. 8153.
12. *Montrel M.M., Sukhorukov G.B., Shabarchina L.I. et al.* // *Material Science and Engineering. C.* 1998. 5. 275.
13. *Montrel M., Apolonnik N.V., Sukhorukov B.I.* // *Material Science and Engineering. C.* 1999. V. 8–9. P. 511.
14. *Аполонник Н.В., Коробков В.И., Монтрель М.М.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 4. С. 743.
15. *Sukhorukov G.B., Feigin L.A., Montrel' M.M., Sukhorukov B.I.* // *Thin Solid Films.* 1995. V. 259. P. 79.
16. *Sukhorukov G.B., Montrel' M.M., Petrov A.I. et al.* // *Biosensors & Bioelectr.* 1996. V. 11. P. 913.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182.023.4

РАСТВОРИМОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА
В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42 И АОТ

© 2004 г. А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов

Российская академия наук, Сибирское отделение,

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

E-mail: bulavch:che.nsk.su

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Потенциометрическим титрованием и качественным тестированием исследована растворимость наночастиц галогенидов серебра в обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ. Показано, что их растворимость в широком диапазоне размеров близка к растворимости макроскопических осадков в водных системах. Полученные результаты проанализированы с помощью уравнения Томсона–Кельвина.

Мощный импульс к расширению исследований структуры обратных мицелл в последнее время обусловлен возможностью их использования в качестве “химических реакторов молекулярного масштаба” для синтеза наночастиц [1]. Потребность в наночастицах различного состава и строения связана с перспективой перехода от микро- к нанотехнологиям, развитие которых обещает качественный скачок в вычислительных и коммуникационных устройствах. Принцип получения наночастиц в мицеллах очень прост [2]: исходные реагенты, необходимые для образования соединений (или простых веществ), вводятся инъекционным способом в разные части мицеллярного раствора, которые затем смешиваются. Размер и форма образующихся наночастиц ограничиваются геометрическими параметрами полярной нанополости мицелл, которые, в свою очередь, варьируются содержанием водной псевдофазы.

В обратных мицеллах получены наночастицы различных соединений со свойствами, отличными от обычных объемных [3]. Необычность свойств наночастиц обусловлена в первую очередь значительной долей поверхностных атомов (молекул). Следующий этап после синтеза заключается в выделении наночастиц из мицелл и последующем редиспергировании с целью создания удобных систем для конструирования различных наносхем [4, 5]. Отметим, что данному направлению уделяется все возрастающее внимание исследователей. Поэтому необходимость исследования свойств наночастиц как нового конструкционного материала увеличивается.

Цель данной работы заключалась в исследовании растворимости наночастиц галогенидов серебра, полученных в обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ. Наночастицы галогенидов серебра были синтезированы в разных работах [6–8]. Интерес к ним обусловлен перспективой использования в

качестве фотоматериала с улучшенными показателями [7], получения из них наночастиц серебра, создания новых оптических систем. Кроме того, как показано в работе [8], процесс определения галогенидов методом потенциометрического титрования непосредственно в мицеллах также сопровождается образованием наночастиц галогенидов серебра. И, следовательно, чувствительность определения (через величину скачка потенциала в точке эквивалентности) зависит от растворимости наночастиц в мицеллах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества. В качестве мицеллярных фаз использовали растворы 0.25 моль/л оксиэтилированного нонилфенола со степенью оксиэтилирования 4 – Triton N-42 (Sigma), оксиэтилированного додецилового эфира со степенью оксиэтилирования 4 – Brij-30, (Aldrich) и бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия – АОТ (Sigma). Для приготовления растворов использовали *n*-декан (“ч”) и дистиллированную воду; соли (NaCl, NaBr, NaI) были квалификации “ос.ч.”; AgNO₃, Na₂S₂O₃, K₂CrO₄, KCNS – “х.ч.”.

Органические растворители и воду, используемые при определении гидродинамического радиуса, очищали многократной перегонкой в обеспыленной установке. Приготовленные неводные растворы фильтровали в закрытой системе в циклическом режиме через стеклянный фильтр с диаметром пор 5.1 мкм. Водные растворы фильтровали через мембранный фильтр с порами 0.12 мкм. Измерения (и все процедуры) проводили в термостатированных ячейках при температуре 298 ± 0.1 К.

Оборудование. Разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравне-

ния измеряли иономером И-135 (“Аналитприбор”, Тбилиси, Грузия).

Гидродинамический радиус обратных мицелл определяли методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) [9]. Спектрометр ФКС разработан и изготовлен Институтом кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск, Россия). Источником лазерного излучения служил He–Ne-лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм. Накопление и обработку импульсов осуществляли 60-канальным цифровым коррелятором, сопряженным с миниЭВМ.

Спектры поглощения образующихся при титровании наночастиц были сняты на спектрофотометре SPECORD M-40 (Карл Цейс, Йена, Германия) в кварцевых кюветках.

Методика эксперимента. Исходные реагенты для синтеза наночастиц галогенидов серебра (NaHal и AgNO₃) вводили в отдельные части мицеллярного раствора инъекционным способом. Затем их смешивали и наблюдали за образованием наночастиц с помощью методов спектрофотометрии в диапазонах UV–VIS и фотон-корреляционной спектроскопии.

Потенциометрическое титрование ионов в мицеллах проводили следующим образом. Аликвоту водного раствора анализируемого иона солиобилизовали в мицеллярный раствор Triton N-42 в *n*-декане инъекционным способом [8], суммарный объем титруемой органической фазы составлял 5–10 мл. Мицеллярный раствор титранта готовили аналогично. Органическую фазу титровали органической; перемешивание в процессе титрования осуществляли магнитной мешалкой. Кончик хлорсеребряного электрода (электрод сравнения) помещали через солевой мостик с насыщенным KNO₃ в микро стаканчик для предотвращения утечки водного раствора в мицеллярный раствор. Серебряный электрод использовали в качестве индикаторного. Время достижения постоянных значений разности потенциалов практически не отличалось от соответствующих при “водном” титровании. Для каждой системы проведено от четырех до 10 титрований.

Исследование растворимости на качественном уровне производили методом химического тестирования образующихся наночастиц, добавляя необходимые реагенты для их растворения непосредственно в мицеллы. При подборе реагентов исходили из значений растворимостей, полученных для обычных осадков и приведенных в справочной литературе. Сущность химического тестирования галогенидов серебра заключалась в проведении в мицеллах хорошо известных из химии водных растворов реакций. С одной стороны, их удачное проведение является дополнительным подтверждением результатов синтеза; с другой –

позволяет на качественном уровне оценить растворимость наночастиц.

На основе анализа существующих методик сделан вывод о том, что для определения растворимости (*s*) наночастиц непосредственно в мицеллярных растворах наиболее приемлем метод потенциометрического титрования. Процедура расчета *s* заключалась в следующем. По общепринятой классификации [10], серебряный электрод в растворе NaHal становится электродом второго рода при выделении осадка AgHal в результате добавления первых порций AgNO₃: Ag, AgHal/NaHal⁻. В мицеллах малорастворимый AgHal формируется в виде наночастиц, совершающих вместе с мицеллами броуновское движение и не выделяющихся в виде видимого осадка. Для отображения данной специфики введем обозначение (AgHal)ⁿ. До точки эквивалентности (при титровании NaHal раствором AgNO₃) потенциал электрода определяется в соответствии с уравнением:

$$\begin{aligned} E(\text{Hal}^-/\text{Ag}, (\text{AgHal})^n) &= \\ &= E^0(\text{Hal}^-/\text{Ag}, (\text{AgHal})^n) - \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{Hal}^-}. \end{aligned} \quad (1)$$

После точки эквивалентности серебряный электрод выступает в роли электрода первого рода, обратимого относительно Ag⁺:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (2)$$

В точке эквивалентности потенциалы электродов и активности ионов Hal⁻ и Ag⁺ равны друг другу, и вычитание (1) из (2) приводит к выражению

$$\begin{aligned} E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Hal}^-/\text{Ag}, (\text{AgHal})^n) + \\ + \frac{2.3RT}{F} \lg (a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Hal}^-}) = 0. \end{aligned}$$

Учитывая, что $a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Hal}^-} = s^2$, получим

$$\begin{aligned} ps = -\lg s = \frac{F}{4.6RT} [E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \\ - E^0(\text{Hal}^-/\text{Ag}, (\text{AgHal})^n)]. \end{aligned}$$

Стандартные электродные потенциалы $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ и $E^0(\text{Hal}^-/\text{Ag}, (\text{AgHal})^n)$ находили линейной экстраполяцией зависимостей экспериментальных значений потенциала электрода от концентраций ионов Cl⁻ и Ag⁺ при стремлении последних к 1 моль/л (рис. 1). Для построения зависимостей вместо активностей ионов использовали их концентрации. Ионный состав мицелл в процессе титрования децимолярных растворов определяется избыточной концентрацией электролита и изменяется в зависимости от степени оттитрованности от 0.1 до 0.05 моль/л. Из экспериментальных и рассчитанных по Дебаю–Гюккелю

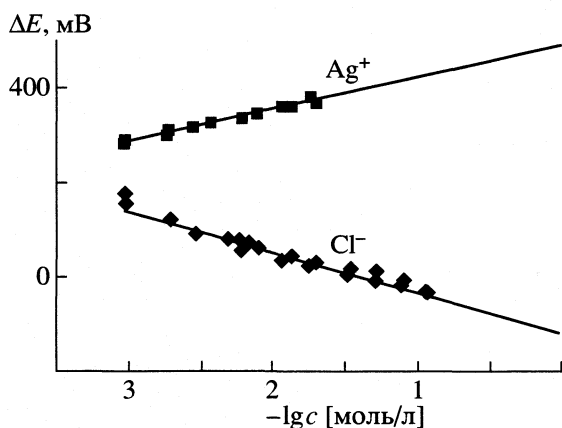


Рис. 1. Зависимость потенциала серебряного электрода от логарифма концентрации ионов в процессе потенциометрического титрования хлорида натрия азотнокислым серебром в мицеллах Triton N-42; содержание водной псевдофазы 2 об. %.

значений среднеионных коэффициентов активности [11] следует, что их можно принять постоянными в диапазоне концентраций солей от 0.1 до 0.05 моль/л. В результате к значениям ρ_s , рассчитанным по концентрационным зависимостям, была добавлена величина $(2.3RT/F) \lg \gamma_{\pm}$ (для расчетов использовали значение $\gamma_{\pm} = 0.78$).

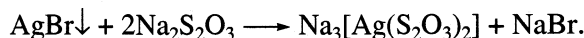
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные спектры галогенидов серебра. На рис. 2 приведены спектры поглощения наночастиц галогенидов серебра в Brij-30 и АОТ в *n*-декане (Brij-30 использовали для снятия спектров вместо Triton N-42 вследствие его прозрачности в УФ-диапазоне). В мицеллах Brij-30 в течение 2 ч изменения в спектрах наночастиц AgCl и AgBr минимальны, отмечается только слабый сдвиг в длинноволновую область. Через 4 сут сдвиг более

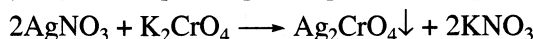
заметен (на 20–30 нм); спектры AgI изменяются только в течение первых трех часов.

В мицеллах АОТ изменения в спектрах AgCl незначительны, спектр AgBr сдвигается со временем в коротковолновую область, что согласуется с наблюдениями ряда авторов [12]. Длительное наблюдение за наночастицами AgI в АОТ оказалось невозможным вследствие сильного помутнения раствора.

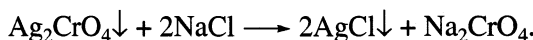
Качественное рассмотрение растворимости AgHal на основе химического тестирования. Проведено растворение наночастиц AgCl и AgBr тиосульфатом натрия (рис. 3):



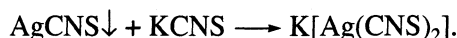
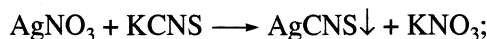
Отсутствие аналогичных изменений в спектре AgI свидетельствует о том, что наночастицы AgI в тиосульфате натрия не растворяются. По реакции:



синтезированы (рис. 4) наночастицы Ag_2CrO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 432.9$ нм). Затем произведено их растворение добавлением NaCl с образованием Na_2CrO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 375.1$ нм) по схеме:



Показано (рис. 5), что при добавлении KCNS к AgNO_3 вначале происходит образование AgCNS ($\lambda_{\text{max}} = 287$ нм), затем его последующее растворение в избытке KCNS:



При добавлении к наночастицам AgCl того же реагента появляется характерный пик AgCNS (сильно сдвинутый в коротковолновую область). Дальнейшее добавление приводит к увеличению пика и его приближению к значению λ_{max} , свойственному AgCNS, синтезированному из AgNO_3 . Такое поведение свидетельствует о растворении

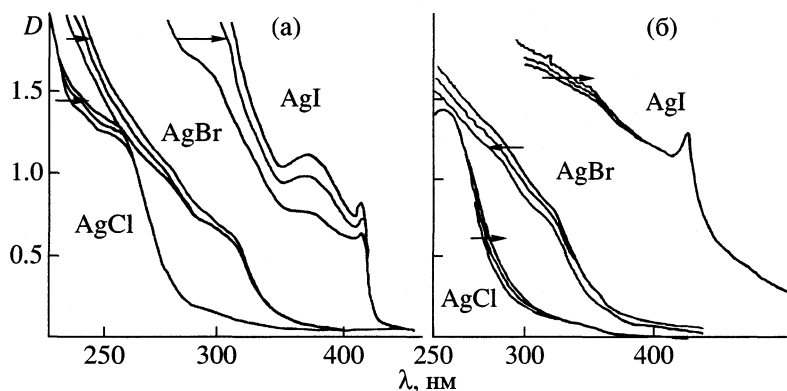


Рис. 2. Спектры поглощения галогенидов серебра в мицеллах Brij-30 (а) и АОТ (б). Содержание водной псевдофазы 2.0 об. %, концентрации реагентов 0.1 моль/л; отношение исходных объемов 1 : 1. Для каждой системы спектры снимались 3 раза через 30 мин каждый; $l = 0.2$ см.

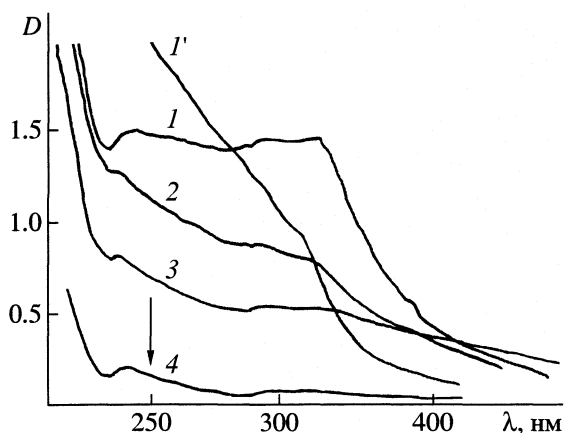


Рис. 3. Растворение наночастиц AgBr тиосульфатом натрия при последовательном прибавлении к одному объему мицелляра с AgBr трех порций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по 0.1 объема (1–3). 1' – исходный спектр, 4 – через 4 сут. Содержание водной псевдофазы 2 об.%. Концентрация реагентов при синтезе AgBr 0.1 моль/л, концентрация тиосульфата 0.8 моль/л, $l = 0.2$ см.

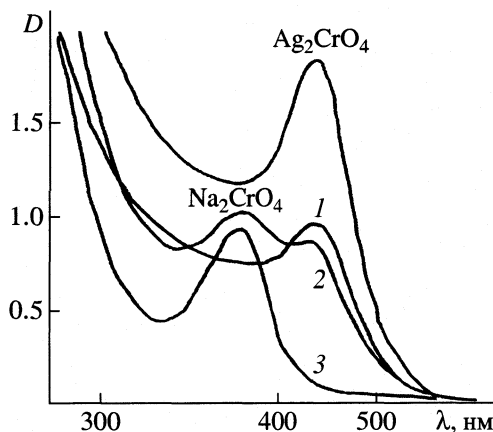


Рис. 4. Растворение наночастиц Ag_2CrO_4 раствором NaCl в мицеллах АОТ. Растворение производили последовательным добавлением к одному объему мицелляра с Ag_2CrO_4 трех порций раствора NaCl по 0.2 объема каждая. Содержание водной псевдофазы 2 об.%, исходные концентрации реагентов для синтеза Ag_2CrO_4 0.1 моль/л, концентрация NaCl 0.5 моль/л, $l = 1$ см.

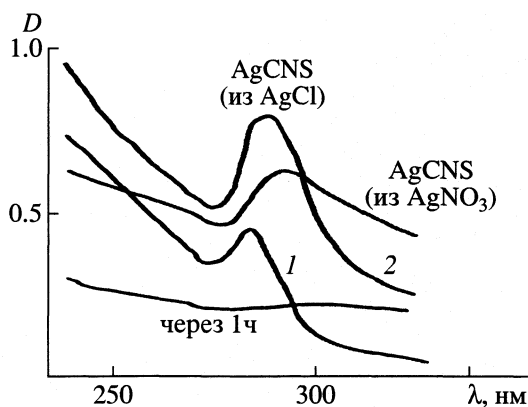


Рис. 5. Растворение наночастиц AgCl роданидом калия в мицеллах АОТ. Концентрации реагентов для синтеза AgCl 0.1 моль/л, содержание водной псевдофазы 2 об.%. К 1 объему исходной системы прилили последовательно две порции по 0.2 объема каждая, $l = 0.2$ см.

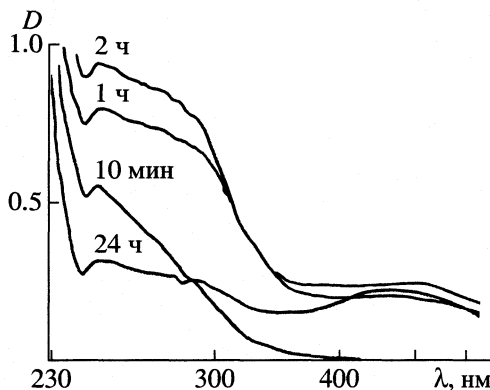


Рис. 6. Растворение AgCl аммиаком в мицеллах АОТ. Исходные концентрации для синтеза AgCl 0.1 моль/л, концентрация NH_3 – 5 мас.%. Содержание водной псевдофазы 2 об.%. К одному объему исходного мицелляра прилили 0.2 объема мицелляра с аммиаком, $l = 0.2$ см.

$\text{AgCl} (\text{AgCl} \downarrow + \text{KCNS} \rightarrow \text{AgCNS} \downarrow + \text{KCl})$ и, возможно, об образовании полислоистых наночастиц типа $(\text{AgCl})_{\text{ядро}}(\text{AgCNS})_{\text{оболочка}}$. Через 1 ч полоса поглощения, отнесенная к AgCNS, исчезла, что свидетельствовало о его растворении.

При добавлении KCNS к наночастицам AgBr и AgI характерный пик AgCNS не проявился, что свидетельствует об отсутствии растворения.

На заключительном тестировании показана растворимость AgBr и AgCl в NH_3 (рис. 6) с образованием комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{IaI}$.

Таким образом, полученные наночастицы галогенидов серебра проявили свойства, характер-

ные для данных соединений, а тестирование их растворимости свидетельствует (на качественном уровне) о следующей последовательности значений растворимости наночастиц: $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$, совпадающей с “макроскопической” последовательностью.

Параметры мицелл как исходных нанореакторов и оценочные значения размеров наночастиц галогенидов серебра. В табл. 1 приведены гидродинамические радиусы мицелл в зависимости от введенного объема водной фазы и число молекул галогенидов серебра, оцененное из общего объема полярной нанополости мицелл.

Таблица 1. Оценочные структурные параметры мицелл Triton N-42 и АОТ и наночастиц галогенидов серебра (V – объем полости)

V_s/V_o , об. %	r_h , нм	V , нм ³	N_{AgCl}	N_{AgBr}	N_{AgI}
Triton N-42 (сфероцилиндр)					
1.0	4.0	8.4	196	174	123
2.0	5.2	23.6	550	489	345
2.9	5.8	45.2	1056	938	662
3.4	6.4	61.0	1424	1265	893
3.9	5.8	72.9	1701	1511	1066
АОТ (сфера)					
1.0	2.8	17.6	411	366	258
2.0	4.0	89.3	2083	1850	1306
3.0	5.5	327.5	7641	6788	4789
4.0	8.2	1454.1	33930	30141	21267

Из представленных данных следует, что мицеллы дают возможность проведения синтеза наночастиц в широком диапазоне размеров и формы; причем в мицеллах АОТ можно получить большие частицы вследствие сферической формы. Для определения растворимости галогенидов серебра использовали мицеллярные системы АОТ и Triton N-42 с постоянным 2%-ным содержанием водной фазы. Кроме того, титрование Cl^- -ионов проводили дополнительно в мицеллах Triton N-42 с содержанием водной фазы 0.2, 1.0, 3.0 и 3.4 об. %.

Значения r_s . В табл. 2 приведены значения r_s , рассчитанные по описанной выше методике. При расчете использовали “псевдофазовый” подход, считая концентрации реагентов равными их концентрациям в водной псевдофазе. Для сравнения приведены значения, при расчете которых концентрации формально пересчитывали на весь объем органической фазы.

Как следует из полученных результатов, значения r_s наночастиц галогенидов серебра в мицеллах в пределах погрешностей эксперимента практически совпадают с полученными с использованием “обычных” осадков. Аналогичные эксперименты и расчеты сделаны при изменении

размеров мицелл Triton N-42, а, следовательно, и наночастиц $AgCl$ (см. табл. 1) в диапазоне от 3.0 до 5.9 нм (рис. 7).

Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что растворимость наночастиц галогенидов серебра, синтезированных в мицеллах Triton N-42 и АОТ, не зависит от их размеров. Этот результат является новым и неожиданным, так как общепринята точка зрения о повышении растворимости трудно растворимых соединений с увеличением дисперсности осадка. Следует отметить, что единственное допущение, использованное при расчетах, – равенство коэффициентов активности в водной мицеллярной псевдофазе и в “обычных” растворах (при этом поправка, учитывающая межзонные взаимодействия, весьма незначительна).

Рассмотрим возможные причины, которые привели к полученному результату. Во-первых, агрегация частиц (или изотермическая перегонка) в процессе потенциометрического титрования, приводящая к росту наночастиц с образованием микрочастиц, растворимость которых близка к макроскопическим значениям. Однако значительный рост частиц наблюдается только в точке эквивалентности в процессе длительного времени (часы и более [8]). Титрование продолжается не более 1 ч, а точка эквивалентности фактически “проскакивается” за 1–2 мин. Поэтому агрегацией можно пренебречь, тем более для систем с низким содержанием водной псевдофазы.

Оценим возможные изменения растворимости наночастиц с помощью уравнения Томсона–Кельвина [13]:

$$s = s_0 \exp(2\sigma V_m / rRT),$$

где s_0 – растворимость макроскопических частиц, σ – поверхностная энергия, V_m – молярный объем, r – радиус соответствующей вписанной окружности. Отметим, что при использовании уравнения не учитывали зависимость поверхностной энергии от размера и поверхностного заряда наночас-

Таблица 2. Значения r_s галогенидов серебра

AgHal	I	II	Triton N-42	АОТ	Triton N-42	АОТ
	в воде		в мицеллах		в органической фазе	
AgCl	4.88	4.82 ± 0.09	5.13 ± 0.29	5.12 ± 1.15	6.83	6.82
AgBr	6.14	6.25 ± 0.05	5.69 ± 1.24	5.82 ± 0.35	7.39	7.52
AgI	8.04	8.11 ± 0.29	8.40 ± 0.77	7.23 ± 1.05	10.09	8.93

Примечание. Содержание водной фазы 2%. Концентрации реагентов 0.1 моль/л ($p = 0.95$); I – табличные, II – экспериментальные значения.

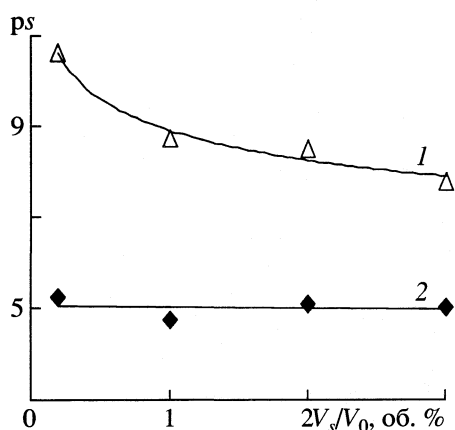


Рис. 7. Зависимости растворимости наночастиц AgCl от солюбилизационной емкости мицелл Triton N-42 в органической фазе (1) и в мицеллах (2).

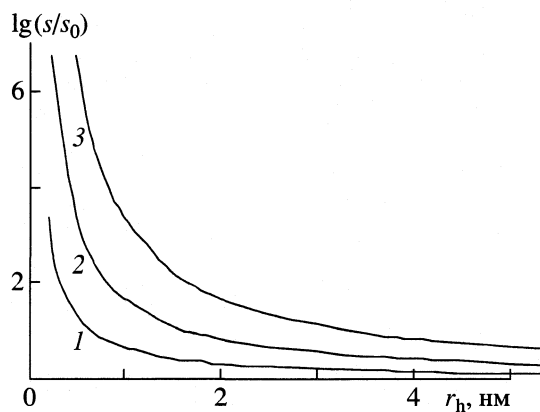


Рис. 8. Изменение растворимости наночастиц в зависимости от их радиусов при различных значениях межфазных натяжений: 1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5 Дж/м².

тиц. Для оценок удобнее перейти к логарифмической зависимости:

$$\Delta p_s = p_s - p_{s_0} = \lg \frac{s}{s_0} \approx \frac{0.87 \sigma V_m}{rRT}$$

Так как экспериментальные и особенно теоретические оценки σ поверхностей твердых тел немногочисленны и зачастую носят противоречивый характер, то мы провели расчеты для широкого диапазона значений (рис. 8). Из них следует, что если энергия поверхности галогенидов серебра меньше 0.1 Дж/м², то в исследуемом диапазоне размеров растворимость наночастиц галогенидов серебра совпадает с макроскопическими значениями. Следовательно, возможное объяснение полученных результатов заключается в низком значении поверхностной энергии образующихся в мицеллах наночастиц. В процессе образования и роста наночастица занимает весь объем полярной нанополости и входит в поверхностный слой мицеллы. В результате поверхность наночастицы оказывается покрытой молекулами ПАВ, и поверхностная энергия в результате их адсорбции уменьшается. К ее снижению приводит также поверхностный заряд наночастиц галогенидов серебра [14], обусловленный специфической адсорбцией ионов Cl⁻ (до точки эквивалентности) и Ag⁺ (после точки эквивалентности).

Таким образом, можно сделать общий вывод, что растворимость наночастиц галогенидов серебра в мицеллах АОТ и Triton N-42 по данным потенциометрического титрования близка (в пределах погрешности эксперимента) к растворимости макрочастиц в воде.

Если пересчитать полученные значения на весь объем органической фазы, то получим формальные значения p_s (табл. 2), превышающие “водные” значения на 1.7 ед p_s , т.е. как будто бы

растворимость наночастиц в органической фазе уменьшилась. Прием переноса титрования в органические среды с целью уменьшения растворимости малорастворимых соединений и увеличения, таким образом, скачка потенциала в точке эквивалентности известен и широко используется в аналитической химии (см., например, [15]). Этот прием используется для повышения чувствительности определения ряда ионов, в том числе и галогенидов. Как показано выше, в случае мицелл увеличение чувствительности достигается не за счет уменьшения растворимости наночастиц, а в результате чисто объемных эффектов. Заметим, что для практических целей (особенно, когда неизвестен объем водной псевдофазы) для определения можно использовать значения концентраций и Δp_s , пересчитанные на весь объем органической фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты по растворимости наночастиц относятся к конкретным мицеллярным системам, и их не следует переносить на другие, в частности водные растворы. В обратных мицеллах удалось синтезировать наночастицы многих малорастворимых соединений (LaF₃ [8], CdS [16] и ZnS [17] и др.) в широком диапазоне размеров, начиная от нескольких нанометров. Сам факт получения устойчивых частиц столь малого размера свидетельствует об отсутствии или очень малой скорости изотермической перегонки, обусловленной повышенной растворимостью малых частиц.

Следует также отметить, что при обосновании способа расчета растворимости наночастиц (методическая часть) неявно предполагается наличие в системе термодинамического равновесия. Для того чтобы сделать вывод о наличии в мицеллярной системе с наночастицами истинного рав-

новесия, необходимо оценить вклады в энергию Гиббса энтальпийной и энтропийной составляющих [18]. Проведенные оценки работы диспергирования и энтропии смешения свидетельствуют, что для исследованных составов система наночастиц будет устойчива, если их поверхностная энергия не превышает 3 мДж/м². На данном этапе исследований определить поверхностную энергию наночастиц не представляется возможным. Несомненно, однако, наличие в системе метастабильного равновесия – об этом свидетельствует постоянство гидродинамического радиуса наночастиц в течение длительного времени [8]. Последний факт свидетельствует о наличии в системе локальных и частичных равновесий, что дает возможность использования для расчетов растворимости зависимостей, полученных для равновесных систем [19, 20].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scmid G.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 8. P. 1709.
2. *Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 27. P. 6961.
3. *Бричкин С.Б., Разумов В.Ф., Спирин М.Г., Алфимов М.В.* // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 2. С. 198.
4. *Lin J., Zhou W., O'Connor Ch. J.* // Materials Lett. 2001. V. 49. P. 282.
5. *Ricolleau C., Audinet L., Candais M. et al.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 203. P. 486.
6. *Pillai V., Kumar P., Hou M. J. et al.* // Adv. Colloid and Interf. Sci. 1995. V. 55. P. 241.
7. *Vogelsang H., Husberg O., von der Osten W.* // J. Luminescence. 2000. V. 86. P. 87.
8. *Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Podlinskaya T.Yu., Torgov V.G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. № 1. P. 59.
9. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
10. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1969. 512 с.
11. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
12. *Sato H., Hirai T., Komazawa I.* // J. Chem. Eng. Jap. 1996. V. 29. № 3. P. 502.
13. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
14. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 539 с.
15. *Денеш И.* Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 414 с.
16. *Zhang J., Sun L., Liao Ch., Yan Ch.* // Solid State Commun. 2002. V. 124. P. 45.
17. *Zhang J., Han B., Liu J. et al.* // Chem. Commun. 2001. № 24. P. 17410.
18. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
19. *Белеванцев В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 608.
20. *Белеванцев В.И.* // Докл. АН. 1991. Т. 320. № 5. С. 1147.

УДК 541.8

ВОЗНИКНОВЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ГРАНИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2004 г. В. П. Трошин, Э. В. Звягина, В. А. Мальвинова

Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Исправленный вариант 12.09.2003 г.

Экспериментально показано, что стабильные концентрационные границы возникают в районе градиента концентрации растворов электролитов при пропускании постоянного тока в том случае, когда числа переноса катионов (T_+) и анионов (T_-) различаются, при этом ионы с большим числом переноса должны двигаться от меньшей концентрации раствора к большей.

Важную информацию о механизме образования концентрационных границ удалось получить в данной работе при исследовании растворов CoCl_2 . Использование этих растворов, имеющих различную окраску при различных концентрациях раствора, позволило измерить скорость образования стабильной концентрационной границы и ее ширину.

Конструкция измерительной установки была такой же, как и при измерении чисел переноса ионов [1]. Схема опыта была следующей. В стеклянной трубке длиной 10 см и диаметром 0.15 см с дисперсным наполнителем, применяемым для исключения конвективного перемешивания, приводились в соприкосновение столбики одного и того же раствора электролита с разными концентрациями. Наиболее удобными для исследования оказались растворы 2 и 7 н. CoCl_2 , которые значительно отличались по интенсивности окраски, что позволяло с помощью микроскопа наблюдать за движением градиента ионных концентраций. Причем важно, что и числа переноса ионов кобальта (T_+) и хлора (T_-) различаются [2]:

N	2	3	4	5	6	7
T_+	0.27	0.26	0.24	0.23	0.23	0.23
T_-	0.73	0.74	0.76	0.77	0.77	0.77

(N – концентрация раствора, г-экв./л раствора).

Измерения показали, что при пропускании через растворы постоянного электрического тока, направление которого приводит к движению анионов хлора от меньшей концентрации (c_1) к большей (c_2) наблюдается процесс, приводящий к образованию стабильной концентрационной границы. И наоборот – если направление тока вызывало движение анионов хлора от большей концентрации c_2 к меньшей c_1 , происходило размытие границы растворов.

Скорость образования концентрационной границы растворов определялась следующим путем.

Ширину размытой концентрационной границы (l) определяли с помощью микроскопа. Время образования стабильной концентрационной границы при пропускании постоянного тока 10^{-2} А при $l = 1$ см составило 370 с. Отсюда средняя скорость будет равна 2.7×10^{-3} см/с, что сравнимо со скоростью движения ионов. Ширина стабильной концентрационной границы растворов получилась равной $\Delta l = 3 \times 10^{-2}$ см.

Из полученных экспериментальных данных следует также, что существующее положение образования концентрационных границ, связанное с изменением чисел переноса ионов при изменении их концентрации [3–5], экспериментально не подтверждается.

Числа переноса ионов в растворах хлорида кобальта высоких концентраций имеют постоянные значения в большом диапазоне изменения концентрации, однако, это никак не мешает образованию концентрационной границы в указанной области. Резкая концентрационная граница оставалась постоянной между крайними значениями концентрации раствора, откуда следует, что возникновение концентрационной границы не связано с изменением чисел переноса ионов при изменении их концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трошин В.П., Звягина Э.В., Мальвинова В.А. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 11. С. 1334.
2. Трошин В.П., Андреева Н.П. // Там же. 1979. Т. 15. № 8. С. 1198.
3. Longworth L.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 1755.
4. Стефановский А.М. // Электрохимия. 1965. Т. 1. № 4. С. 446.
5. Горшков А.И., Ошуркова О.В. // Там же. 2002. Т. 38. № 4. С. 489.

УДК 541.11

КИНЕТИКА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОТСУТСТВИИ ДИССИПАТИВНОГО НАГРЕВА

© 2004 г. О. Ф. Шлёнский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 30.04.2003 г.

Установлено, что в отличие от гомогенной реакции терморазложения в газовых смесях возникновение гетерогенной реакции в конденсированных системах носит вероятностный характер. Найдена корреляция между параметрами случайных событий процесса нуклеации и началом гетерогенной реакции терморазложения при слабых механических воздействиях, не вызывающих диссипативного нагрева.

Случайный характер начала реакции терморазложения энергоемких конденсированных систем (КС) при механических воздействиях обычно связывают с большим числом факторов и процессов, оказывающих влияние на возбуждение реакции – неоднородность структуры вещества, разброс параметров нагружения и т.п. [1, 2], протекающих на фоне диссипативного нагрева вещества в результате рассеяния механической энергии. В то же время постоянно действующий фактор случайного возникновения зародышей, заполненных продуктами реакции разложения, обычно не учитывается.

Одним из затруднений в решении этой задачи применительно к механическим воздействиям периодического типа является аналитическое описание полей напряжений и деформаций в слоях вещества при заданном режиме воздействия механических нагрузок. Аналитическое описание полей напряжений при течении жидких КС и расчет диссипативного нагрева [3, 4] показали, что при небольших динамических нагрузках рост температуры не превышает 2–5 К и не может вызвать существенного ускорения реакции терморазложения, которое возникает только в результате механоактивационного воздействия на КС. Такой анализ позволяет выполнить расчет вероятности начала реакции терморазложения в аналитическом виде и провести сопоставление результатов математического моделирования с многочисленными опытными данными по испытаниям энергоемких КС.

В данной работе впервые поставлена задача установления связи кинетических параметров процесса терморазложения и механоактивации с вероятностными характеристиками результатов испытаний образцов веществ при слабых ударных нагрузках, не вызывающих их существенного диссипативного нагрева [5].

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ НУКЛЕАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Процесс гомогенного и гетерогенного зародышеобразования (нуклеации) в твердых и жидких энергоемких КС происходит непрерывно, поскольку такие КС находятся в метастабильном состоянии даже при нормальных и пониженных температурах. Закономерности нуклеации КС в ходе экзотермических и неэкзотермических реакций подробно изучены [6–8]. Скорость процесса терморазложения конденсированных систем является функцией многих переменных $w = f(k_{\text{гет}}, k_{\text{гом}}, k_{\text{хим}}, N_0, t...)$, где $k_{\text{гет}}$ и $k_{\text{гом}}$ – частоты гетерогенной и гомогенной нуклеации, $k_{\text{хим}}$ – константа скорости собственно химической реакции, t – время. Например, для процесса одностадийной нуклеации получено следующее выражение скорости реакции [7]:

$$w = C(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}})^{\beta} k_{\text{хим}}^{\lambda}, \quad (1)$$

где C , β , λ – параметры, определяемые опытным путем.

Частота возникновения зародышей, заполненных продуктами терморазложения, определяется как $k = A \exp(-W/RT)$, где A – частотный множитель, $W = 16\sigma^3/3\Delta G^2$ – работа образования зародыша критических размеров, ΔG – изменение объемной энергии Гиббса, σ – поверхностное натяжение.

В недеформированных средах зародыши имеют сферическую форму, и работа их образования достигает наибольшего значения W_0 . Отклонение формы зародыша от сферической в деформируемых средах влечет за собой уменьшение работы его образования [9]. С изменением работы образования гомогенных и гетерогенных зародышей ($W_{\text{гом}}$ и $W_{\text{гет}}$) при деформации среды связано изме-

нение частоты нуклеационного процесса. При нагружении образцов КС, помещенных, например, между параллельными сближающимися дисками, в них возникают сдвиговые напряжения и деформации. Установлено [3, 4], что при чистом сдвиге

$$W_{\text{гом}} = W_0(1 - 1.56\gamma), \quad (2)$$

где γ – угол сдвига, W_0 – работа образования сферического зародыша. Соответственно при гетерогенной нуклеации, возникающей вблизи поверхностей образца и на дефектах структуры,

$$W_{\text{гет}} = \psi W_0(1 - 1.56\gamma),$$

где ψ – коэффициент формы гетерогенного зародыша. При образовании зародыша в месте контакта вещества с твердой поверхностью какого-либо контейнера $\psi \leq 1$, причем с увеличением размеров шероховатостей и дефектов поверхности коэффициент ψ уменьшается [8]. Соответственно при продольном нагружении КС сжимающей силой

$$W_{\text{гом}} = W_0(1 - 1.56\varepsilon),$$

где ε – относительная продольная деформация.

Поскольку $W_{\text{гом}} > W_{\text{гет}}$, вероятность и частота появления гетерогенных зародышей на контактных поверхностях выше, чем гомогенных в объеме вещества [8]. Повышение внешнего статического давления при постоянной температуре вызывает увеличение работы образования гомогенных и гетерогенных зародышей [8]. Согласно рассматриваемой концепции, соответственно снижается и скорость реакции терморазложения. Такой вывод соответствует экспериментальным данным по воздействию высоких и сверхвысоких давлений на энергоемкие КС: действие таких давлений затормаживает протекание реакции терморазложения энергоемких КС при невысоких температурах [5].

Снижение активационного барьера нуклеации в результате сдвиговых деформаций при механическом воздействии приводит к увеличению частоты нуклеации и скорости терморазложения КС при постоянном и периодическом нагружении. В соответствии с уравнением (1), изменение энергии активации реакции терморазложения в деформируемой среде определяется соотношением [10]

$$E_{\text{эф}} = \lambda E_x + \beta W_0(1 - 1.56\gamma) = E - 1.56\beta W_0\gamma, \quad (3)$$

где величина энергии активации $E = \lambda E_x + \beta W_0$ усугубляется аналитическими методами [5].

ВЕРОЯТНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОЧАГА НАГРЕВА

Появления критического зародыша радиуса r_c в однородной энергоемкой КС сопровождается выделением тепловой энергии в результате экзо-

термической реакции даже в отсутствие других источников тепла, например, диссипативного перехода механической энергии в тепловую за счет внутреннего трения, поддерживающих возникающий локальный нагрев. Выравнивание температуры среды при этом определяется уравнением теплопроводности [11]:

$$T(r, x) = \frac{q}{8\pi r r_c (\pi a t)^{1/2}} \times \left\{ \exp\left[-\frac{(r-r_c)^2}{4at}\right] - \exp\left[-\frac{(r+r_c)^2}{4at}\right] \right\}, \quad (4)$$

где a – температуропроводность, $q = Qv_3/c$, v_3 – объем зародыша, Q – тепловой эффект реакции, c – теплоемкость. Характерные размеры гомогенных и гетерогенных зародышей новой фазы по данным [6, 8] для веществ различного химического состава обычно не превышает $(6-9) \times 10^{-9}$ м. Согласно уравнению (4), в среде со свойствами нитроглицерина ($a = 1.23 \times 10^{-7}$ м²/с, $Q = 1500$ кал/с) после возникновения критического зародыша с радиусом $r_c = 8 \times 10^{-9}$ м время выравнивания температуры на расстоянии br_c при коэффициенте $b = 5$ составит $t_b \approx 10^{-6}$ с. Такое время превышает среднее время установления стационарного потока зародышей $t_{\text{ст}} = (1-3) \times 10^{-9}$ с [8]. Поэтому в объеме $v = (4\pi/3)(br_c)^3$ при $b = 5$ нагрев будет поддержан другими зародышами, которые назовем активными, и по достижении размера $r = 10^{-4}$ см возникает “очаг” нагрева [1, 2]. При слабом нагреве размеры одиночных зародышей и их групп невелики, они не расширяются и исчезают в результате диффузии из них газа, не достигнув размеров “очага” нагрева.

Вероятность того, что в заданном объеме вещества v возникнет некоторое число k активных зародышей, определяется распределением Пуассона [12] $p = m^k \exp(-m)/k!$, где m – математическое ожидание. Величина m пропорциональна скорости реакции терморазложения w , поскольку число зародышей в единице объема v вещества равно $n = vkt/v_3$. При числе групп активных зародышей в единице объема $N = v/v_{\text{гр}}$ значение $m = n/N = wib^3$. Очевидно, что локальный нагрев возникает и в том случае, если число активных зародышей $\geq k$. Тогда вероятность этого события определяется суммированием вероятностей [13]

$$p = \sum m^k \exp(-m)/k!$$

В пуассоновском распределении математическое ожидание равно среднеинтегральному его значению только для стационарного ординарного потока событий без последствий [12]. В рассматриваемой задаче это возможно, если области остывания зародышей не перекрываются при не-

большом числе зародышей при слабых ударах. При большой плотности зародышей необходимо учитывать возможность исчерпания свободных мест их образования (сильный удар).

Согласно центральной предельной теореме теории вероятностей [12], при больших числах случайных независимых событий законы их распределения неограниченно приближаются к нормальному закону:

$$p = 0.5 \{1 - \Phi[(k - m)/(2m)^{1/2}]\}, \quad (5)$$

где Φ – интеграл вероятностей Лапласа. При этом учтено, что дисперсия случайной величины пуассоновского распределения равна ее математическому ожиданию. Вероятность появления группы активных зародышей в деформируемых зонах равна сумме вероятностей их появления:

$$f = \sum_{i=1}^M ip,$$

где i – число событий, M – число групп активных зародышей в зоне деформаций. При равных размерах таких групп

$$f = Mp. \quad (6)$$

ПАРАМЕТРЫ МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Для установления связи величины M с полями напряжений и деформаций в нагружаемой среде необходимо иметь решение соответствующей гидродинамической задачи. Установим такую связь на конкретном примере для слоя вещества в форме диска-образца, обычно используемого в испытаниях материалов на удар при падении груза [1, 2]. В связи с тем, что такой вид нагружения КС представляет практический интерес, в литературе имеются многочисленные экспериментальные данные по испытаниям на удар. Это обстоятельство дает возможность сопоставить данные расчетов с результатами испытаний. В [3, 4] найдено, что скорость сдвига среды в каждой точке образца при его толщине $2h$ зависит от радиуса r и расстояния до срединной плоскости z образца:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{(2+s)rz^s}{2h^{2+s}} \frac{dh}{dt}, \quad (7)$$

где s – величина, обратная индексу течения среды. Углы сдвига достигают максимальных значений по периферии образца при $r = R = D/2$ и $z = h_0$, где D – диаметр. В момент контакта груза с образцом скорость dh/dt равна скорости падения груза с высоты H : $v_0 = (2gH)^{1/2}$. Тогда $d\gamma/dt = v_0(2 +$

$+s)rz^s/2h^{2+s}$. При $s = 1$ (для ньютоновской среды) и начальной толщине образца $h = h_0$ имеем

$$d\gamma/dt = 3v_0rz/2h_0^3. \quad (8)$$

На периферии образца ($r = D/2$, $z = h$ и $h < h_0$) имеем $(d\gamma/dt)_{\max} = 2v_0D/4h^2$.

Приведем пример. Определим величину сдвиговой деформации для параметров удара при падении груза с высоты $H = 0.3$ м на образец нитроглицерина диаметром 10 мм при $2h = 0.2$ мм. Скорость движения груза $v_0 = (2gH)^{1/2} = (2g \times 0.3)^{1/2} = 2.426$ м/с. Скорость сдвига $(d\gamma/dt)_{\max} = 3v_0R/2h^2 = 3 \times 2.426 \times 10^{-2}/4(0.1 \times 10^{-3})^2 = 1.82 \times 10^6$ рад/с. За время $t_{\text{в}} = 10^{-6}$ с угловая деформация составит $\gamma_{\max} \approx (d\gamma/dt)_{\max} t = 1.82 \times 10^6 \times 10^{-6} = 1.82$ радиан. Такая величина превышает значение $\gamma = 0.641$ радиан, при которой энергии активации существенно снижается (в (2) W_0 обращается в нуль), и увеличение скорости реакции приведет к инициированию реакции разложения. Полученный результат соответствует опытным данным [1, 5]: начиная с высоты падения груза $H = 0.3$ м появляется вероятность вспышки образцов нитроглицерина, которая равна 1/6.

Задача в общей постановке с учетом полей напряжений и температур, требующая интегрирования по объему образца, не имеет простого решения в аналитической форме, и результат следует искать численными методами. Поэтому для получения приближенного аналитического решения введем существенное упрощение, полагая, что зародыши возникают только в зоне образца, где угловая деформация превысит некоторую критическую величину γ_c . С течением времени зона в образце, где $\gamma > \gamma_c$, расширяется по направлению от периферии к центру. За время существования группы зародышей $t_{\text{гп}}$ величина сдвиговой деформации составит $\gamma = (d\gamma/dt)_{\text{гп}} t_{\text{гп}} = 3rzv_0t_c/4h^3$. Приравняв эту величину γ_c , получим зависимость, связывающую координату границы зоны z с ее радиусом r : $3rzv_0t_c/4h^3 = \gamma_c$. Эта зависимость представляет собой уравнение образующей поверхности гиперболоида, которая пересекается с поверхностью образца в точках с координатами (r_c, h) и (z_c, R) . Заменяя далее на небольшом участке гиперболу отрезком прямой, установим величину указанного объема в форме: $V = \pi(R^2 - r_c^2)(h - z_c)/2$. Число групп активных зародышей в зоне составит $V/v_{\text{гп}}$, и выражение вероятности вспышки образца примет вид:

$$f = [(\pi(R^2 - r_c^2)(h - z_c))/2v_{\text{гп}}] \times \{0.5[1 - \Phi[(k - m)/(2m)^{1/2}]]\}. \quad (9)$$

Соответственно при образовании гетерогенных зародышей на поверхности получим

$$f = [(\pi(R^2 - r_c^2)br_c/v_{rp})] \times \{0.5[1 - \Phi[(k - m)/(2m)^{1/2}]]\}. \quad (10)$$

Подставляя значение $r_c = 2\gamma_c h^2/3v_0 t$ и v_0 в уравнение (10), получаем зависимость вероятности вспышки от высоты H падения груза

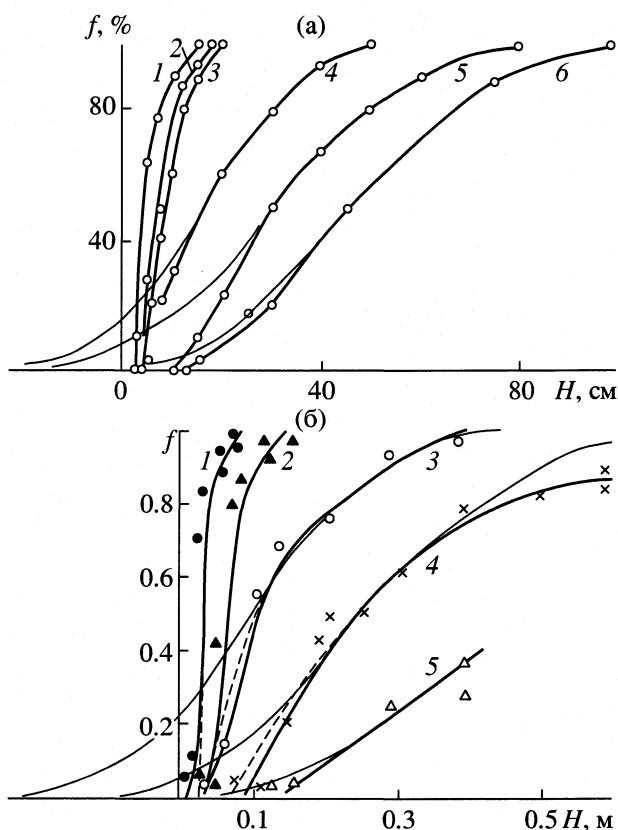
$$f = [(\pi(R^2 - (2\gamma_c h^2/3t)^2/2gH)br_c/v_{rp})] \times \{0.5[1 - \Phi[(k - m)/(2m)^{1/2}]]\}. \quad (11)$$

Первый множитель представляет гиперболическую зависимость $M(H)$. Поэтому, согласно уравнениям (9)–(11), вероятность начала реакции в образце отличается от нормального закона распределения вероятностей: при слабых ударах ($v_0 \rightarrow 0$) первые множители при $r_c = R$ обращаются в нуль, в то время как, согласно уравнению Лапласа, входящего во второй множитель, величина f асимптотически приближается к нулевому значению. Сопоставим полученные соотношения с опытными данными [1, 2, 14] (см. рисунок). Верхние ветви графиков $f(H)$ соответствуют нормальному закону, поскольку при больших скоростях удара значение M стремится к постоянной величине – числу групп зародышей во всем объеме образца, и форма графика определяется вторым множителем. Левые ветви опытных графиков ($v_0 \rightarrow 0$) располагаются круче и правее графиков, соответствующих нормальному закону (5) (тонкие линии на рисунке).

ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ НАЧАЛА РЕАКЦИИ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ

Приведем пример расчета вероятности f для модельного вещества со свойствами нитроглицерина ($\rho = 1.6 \text{ г/см}^3$, $E = 35000 \text{ кал/моль}$, $B = 4 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $W_0 = 17000 \text{ кал/моль}$, $\gamma_c = 0.641$, $D = 10 \text{ мм}$, $2h = 0.2 \text{ мм}$). При 300 К скорость реакции составит $w = 4 \times 10^{13} \exp[-17000/(2 \times 300)] = 19.8 \text{ с}^{-1}$. За время $t_b = 10^{-6} \text{ с}$ прореагирует доля вещества, равная $wt = 19.8 \times 10^{-6}$. Тогда $m = n/N = wt b^3 = 1.98 \times 10^{-5} \times 5^3 = 1.75 \times 10^{-3}$. Вероятность возникновения более двух зародышей в объеме $5r_c$ составит $p = 0.5\{1 - \Phi[(2 - 1.75 \times 10^{-3})/(2 \times 1.75 \times 10^{-3})^{1/2}]\} = 0.5(1 - \Phi(4.78)) \approx 10^{-6}$. Полученное значение вероятности весьма мало, но ввиду большого числа M возможных мест появления групп зародышей в образце вероятность образования “очага” нагрева при росте нагрузки увеличивается до единицы. Принятое упрощение снижает точность прямого расчета вероятности f , но оно позволяет записать результат в простом аналитическом виде, удобном для обработки опытных данных:

$$f = K(1 - A/H), \quad (12)$$



Вероятность возбуждения (частота вспышек) реакции терморазложения некоторых энергоемких КС при ударном нагружении; а: 1 – динитрат-бис-метилфурансан, 2 – динитрат-бис-метилолфуразан, 3 – нитроглицерин, 4 – нитроглицоль, 5 – этиленгликольдинитрат, 6 – бис-фтординитроэтилформаль; б: 1 – гексоген с добавкой 30% порошка пьезокерамики (ПК), 2 – тротил с добавкой 30% ПК, 3 – гексоген с добавкой 30% неполяризованной ПК, 4 – гексоген чистый, 5 – тротил чистый. Жирные линии – аппроксимация опытных данных, тонкие линии – описанные опытными данными согласно нормальному закону распределения вероятностей, штриховые линии – расчет в соответствии с уравнением (12).

где $A = 2\gamma_c^2 h^4/9gt^2 H$, $K = 0.5\{1 - \Phi[(k - m)/(2m)^{1/2}]/\pi R^2$.

Если для определения коэффициента K использовать исходные результаты какого-либо предварительного испытания данного вещества, уравнение (12) становится полуэмпирическим и более пригодным для практических расчетов, поскольку отпадает необходимость трудоемкого и не всегда точного расчета вероятности p , основанного на ряде допущений. Графики функции (12), в которых коэффициент K определен по координате точки перегиба опытных зависимостей $f(t)$, показаны на рисунке, б штриховыми линиями. Они почти совпадают с экспериментальными кривыми на нижнем участке для слабых ударных нагрузок.

Отметим важное свойство рассмотренной математической модели для описания вероятности начала реакции терморазложения. Согласно уравнению (7), поля напряжений и деформаций, а, следовательно, и вероятности начала реакции не зависят от массы груза, а зависят только от скорости его движения в момент соударения с образцом. Такой результат подтверждается данными [13]. Частота (вероятность f , %) всплесков независимо от массы груза в пределах от 2 до 10 кг составляла 20% при $H = 4$ см и соответственно 80% при $H = 9$ см. Расчет показывает, что при увеличении высоты падения груза до $H = 20$ см частота всплесков станет $\sim 100\%$, что подтверждается данными [1, 13]. На рисунке приведены результаты опытных определений частоты всплесков образцов некоторых энергоемких КС при ударе.

Рассмотренная математическая модель дает простое объяснение известному факту увеличения частоты всплесков жидких и пастообразных КС при введении в них твердых инородных частиц, не вступающих в химическое взаимодействие, например, песка или парафина [5]. Введение примесных частиц приводит к изменению энергии поверхностного натяжения и коэффициента ψ , что сопровождается изменением работы образования зародышей и изменением кинетических характеристик реакции терморазложения. При введении более теплопроводных, чем КС, частиц сокращается время выравнивания температуры вблизи зародышей, и вероятность появления групп зародышей и "очагов" нагрева снижается [1, 2, 5]. Так, при введении в образцы частиц пьезокерамики, не вступающих в химическое взаимодействие с веществом образца, частота всплесков повышается, поскольку в результате электрического разряда между ними сокращается время нагрева, и вблизи поверхности введенных частиц возникает более высокая температура, чем при медленном выделении тепла в результате механоактивации (рисунок, б) [14].

Таким образом, в отличие от реакций в газовых системах постоянно действующий фактор (стохастический процесс образования зародышей в ходе гетерогенных реакций терморазложения) определяет случайный характер начала реакции разложения тонких слоев идеально чистых КС в отсутствие других причин вероятностного разброса опытных данных (неоднородность, наличие

примесей и т.п.) даже без диссипативного нагрева. Вероятность (частота всплесков) ускорения реакции терморазложения КС при слабых ударах существенно отклоняется от нормального закона распределения, что связано с кинетическими характеристиками реакции терморазложения и механоактивации.

Полуэмпирическая форма записи установленных закономерностей позволяет найти вероятность начала реакции терморазложения тонких слоев КС при изменении условий нагружения, если известны исходные результаты других испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубовик А.В., Боболев В.К. Чувствительность жидких взрывчатых веществ к удару. М.: Наука, 1978.
2. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
3. Шлёнский О.Ф., Соколов-Бородкин Е.С., Чечко В.Н. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 1. С. 120.
4. Шленский О.Ф., Соколов-Бородкин Е.С. // Там же. 2003. Т. 39. № 3. С. 1.
5. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
6. Янг Д. Кинетика разложения твердых тел. М.: Мир, 1969.
7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
8. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
10. Шленский О.Ф. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 95.
11. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. школа, 1967.
12. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Физматгиз, 1962.
13. Карабанов Г.Т., Боболев В.К., Казарова Ю.А. // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 12. № 2. С. 209.
14. Краснощеков Ю.И., Канахин С.П., Сурикова А.И. и др. // Тр. 21 Международного пиротехнического семинара. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 459–465.

БОРИС ИВАНОВИЧ СУХОРУКОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

1 августа 2004 г. исполнилось 70 лет доктору химических наук, профессору Борису Ивановичу Сухорукову, известному физикохимику и биофизику.

После окончания химического факультета Горьковского государственного университета Б.И. Сухоруков начал работать в Дзержинском филиале Всесоюзного НИИ азотной промышленности. Выполненные здесь работы по анализу ИК- и КР-спектров цианамидов (известного дефолианта хлопчатника) и его различных производных, широко используемых в химической промышленности, позволили Б.И. Сухорукову выяснить тонкие детали строения этих соединений и разработать аналитические методы контроля технологических процессов. Эти первые работы Б.И. Сухорукова получили высокую оценку и были удостоены Первой премии Общества Д.И. Менделеева. Интерес к ним не ослабевает и по настоящее время.

В 1960–1963 гг. Б.И. Сухоруков – аспирант Института химической физики АН СССР в лаборатории профессора Л.А. Блюменфельда. К этому времени относятся исследования особенностей протекания радикальной полимеризации в сильных электрических полях и свойств образующихся при этом электретов, а также совместная работа с Г.В. Фоминым по электронодонорным свойствам ОН-иона, имеющая высокий индекс цитирования, особенно среди фотосинтетиков. Однако основные работы Б.И. Сухорукова в аспирантуре были выполнены по теме: “Спектроскопическое исследование молекулярного строения и кислотности основных свойств нуклеиновых кислот и их компонентов”. По этой теме в 1963 г. он защитил кандидатскую диссертацию.

С 1964 г. Б.И. Сухоруков организует группу сотрудников для работы в только что создаваемом центре биологических исследований АН СССР в г. Пущино с целью продолжить работы по физической химии нуклеиновых кислот, развернуть исследования по биофизике и радиационной химии ДНК и ее надмолекулярных комплексов.

С 1967 г. он – старший научный сотрудник, руководитель группы физической химии нуклеиновых кислот Института биофизики АН СССР, затем заведующий лабораторией физической и радиационной химии биополимеров Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН. В 1994 г. организовал кафедру общей хи-

мии при Пущинском высшем агробиотехнологическом колледже и заведовал ею до 1997 г., в настоящее время – профессор Пущинского государственного университета.

Основное направление исследований Б.И. Сухорукова – физико-химические основы стабильности, пространственной организации и функционирования ДНК и ее надмолекулярных комплексов – направлено на выяснение механизмов действия на геном таких факторов как радиация, закисление, влажность и их сочетанное действие.

С помощью разнообразных экспериментальных и теоретических методов выполнены циклы работ по анализу невалентных взаимодействий, определяющих конформационное состояние ДНК и процессы самоорганизации различных нуклеотидных систем в упорядоченные структуры; по изучению роли протонов среды и протонов, возникающих в треках ионизации при тепловой нестабильности и радиационном повреждении нуклеиновых кислот; по исследованию молекулярно-ионных и прототропных таутомерных превращений азотистых оснований.

Ранее количественный анализ прототропной таутомерии проводили лишь для систем, связанных с переносом одного протона между двумя протонакцепторными центрами. Заслуга Б.И. Сухорукова состоит в том, что он обобщил теорию прототропной таутомерии на сложные молекулярные системы, состоящие из любого числа таутомерных форм с любым количеством протонакцепторных центров и подвижных водородов. Им предложен метод, по которому можно определить как все константы равновесия этих изомерных форм, так и кислотность и основность всех протондонорных и протонакцепторных центров каждой из них. Этот метод позволяет понять химические свойства, реакционную способность сложной таутомерной молекулы.

Значение констант мутационно-значимых молекулярно-ионных и таутомерных превращений и полученные Б.И. Сухоруковым константы включения ошибочных оснований составили основу современных представлений о спонтанной мутационной изменчивости ДНК. Б.И. Сухорукову и его ученикам принадлежат также приоритетные и фундаментальные работы по использованию иминоксильных радикалов в качестве парамагнитных зондов для изучения биологических

систем. Их применение позволило впервые получить информацию о структурно-динамических характеристиках мембран и нуклеиновых кислот. С помощью спин-меченых полинуклеотидов идентифицированы неизвестные ранее двойные и тройные полинуклеотид-полинуклеотидные и полинуклеотид-мономерные спирали с каноническим и неканоническим спариванием оснований, определены ошибки при матричном узнавании, обнаружен обмен гомологичных полинуклеотидных цепей в двухспиральных полинуклеотидах *in vitro*.

Получили мировое признание работы Б.И. Сухорукова и его школы по определению вклада стэкинга и Н-связывания азотистых оснований, электростатического взаимодействия сахара-фосфатного остова и гидратации в формировании конформации двойной спирали ДНК, выполненные с помощью как экспериментальных методов, так и методов квантовой химии и молекулярной механики (метод атом-атомных потенциалов).

При исследовании роли воды в термостабильности, молекулярной подвижности и формировании вторичной структуры ДНК Б.И. Сухоруков обнаружил принципиально важное в фундаментальном и практическом отношении явление, суть которого состояла в том, что малые количества связанной воды необратимо разупорядочивают структуру ДНК, большие же, напротив, формируют и стабилизируют высокоупорядоченную биологически активную структуру. Выявлены зона влажности, где наблюдается наибольшее генотоксическое действие воды. Этот результат имеет принципиальное значение для поиска оптимальных условий хранения различных биоматериалов, а также в борьбе с аэрогенной вирусной и бактериальной инфекцией.

В работах Б.И. Сухорукова показано также, что имеется принципиальная возможность водородных ионов служить регуляторами внутриклеточных процессов, воздействуя непосредственно и на структуру ДНК.

Б.И. Сухоруковым была предложена концепция о роли протонированных оснований ДНК в радиационном поражении генома. Им развиты

представления о нековалентных сшивках ДНК-белок и ДНК-ДНК как одной из основных причин спонтанных и индуцированных повреждений генома, а также о первичном радиобиологическом акте как результате сочетанного действия на уникальные макромолекулы клетки ОН⁻-радикалов и Н⁺-ионов, образующихся в треках ионизации. Выявлены отличительные особенности радикальных повреждений биомолекул, возникающих по свободно-радикальному механизму и по пути протонирования.

В последние годы Б.И. Сухоруков с сотрудниками выполнили ряд работ по изучению структуры, спектроскопических, кислотно-основных и хемосенсорных свойств полученного им нового класса молекулярных систем, представляющих собой организованные мультислойные пленки комплексов нуклеиновых кислот с амфифилами и поликатионами и цикл работ по структуре и физико-химическим свойствам комплексов ДНК с катионными амфифильными молекулами.

В настоящее время интересы Б.И. Сухорукова и его сотрудников – конструирование нано- и микро-реакторов, дозаторов и сенсоров методами молекулярного зодчества и изучение их свойств.

Результаты работ Б.И. Сухорукова изложены в 400 публикациях, включая и ряд авторских свидетельств. Под его руководством 16 аспирантов и сотрудников защитили кандидатские диссертации, из которых три стали докторами наук.

В течение ряда лет Б.И. Сухоруков являлся координатором и экспертом по направлению “Исследования структуры нуклеиновых кислот, белков и ферментов” в рамках Программы стран-членов СЭВ по проблеме “Биофизика”, входил в состав оргкомитетов международных конференций и школ по спектроскопии биополимеров и биофизике нуклеиновых кислот. В настоящее время он является членом ряда диссертационных и научных советов.

Коллеги и друзья поздравляют Бориса Ивановича с юбилеем и желают ему доброго здоровья и успехов в научном творчестве.

Сдано в набор 21.05.2004 г.

Подписано к печати 14.09.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.7 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 359 экз.

Зак. 8780

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредитель: Российская академия наук

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

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

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