

ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 4

Апрель 2005



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 79 № 4 2005 Апрель

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

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

*Главный редактор*  
**В.В. Лунин**

Редакционная коллегия:

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



**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 79, номер 4, 2005**

### К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Супрамолекулярный механизм сольubilизации антрацена в водных растворах полиэтиленоксидов

*Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов*

583

Онсагеровская симметрия для термодинамических систем с быстрыми и медленными переменными

*В. И. Ролдугин*

594

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Структурирование *n*-*n*-октилкоричной кислоты в диэлектрической среде при температуре фазового перехода: компьютерный анализ

*Дурга Прасад Оджда, В. Г. К. М. Писипати*

600

Термохимия тройного комплекса  $\text{Pt}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$

*Дж. Бао-Джуан, Г. Шенг-Ли, Дз. Ли, И. Ху-Ву, К. Сан-Пинг, С. Ки-Жен*

606

Термодинамика реакций комплексообразования иона никеля(II) с  $\alpha$ -аминопропионовой кислотой в водном растворе

*Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, О. Ю. Зеленин*

612

× Термодинамические свойства трехкомпонентной системы циклогексан–тетрадекан–*n*-эйкозан

*И. П. Калинина, А. Ю. Копнина, И. К. Гаркушин*

618

Термодинамические характеристики предельно разбавленных растворов немезогенов в бинарной жидкокристаллической системе, образованной дискогенными и стержнеобразными молекулами

*Е. П. Соколова, Л. А. Онучак, И. М. Муханова, А. А. Колесова*

621

Геометрические закономерности однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий

*Я. О. Шабловский*

629

Новая теория уравнения состояния: приложение к бинарной системе твердых шаров

*А. И. Русанов*

636

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Переходное состояние реакции термолитического разложения органических оксигидротриоксидов

*О. М. Заречная, А. Ф. Дмитрук, И. А. Опейда*

641

Роль гидроксильных групп на поверхности катализатора  $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в синтезе Фишера–Тропша

*Ким Ен Ха, Е. В. Лифанов, К. П. Жданова, С. Э. Копылов, А. В. Торопова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт*

645

Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2	650
<i>А. И. Пылинина, Е. П. Доброва, И. И. Михаленко, Т. В. Ягодковская</i>	
γ Влияние соединений переходных металлов на окисление кристаллического фуллерена C <sub>60</sub>	656
<i>А. Н. Пушкин, А. А. Лушов, О. К. Гулиш, А. П. Руденко, О. В. Болталини, А. М. Харланов, А. М. Болталин, Т. Ю. Глазунова</i>	
Теоретическая оценка условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах	662
<i>Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев</i>	

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Анализ ассоциации кофеина с флавиномононуклеотидом по данным ПМР-спектров в водном растворе	673
<i>М. П. Евстигнеев, А. О. Розвадовская, А. А. Эрнандес Сантьяго, Ю. В. Мухина, К. А. Веселков, О. В. Рогова, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков</i>	
Растворимость макрогетероциклических соединений на основе 5,7-диимино-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-циклопента[сd]феналена в индивидуальных растворителях	680
<i>Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев</i>	
Сольватация глицина и его олигомеров в смешанном растворителе вода-ацетонитрил при 298.15 К	684
<i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Полуэмпирика и ab initio – антагонизм или дополнительность?	688
<i>Л. А. Грибов</i>	
Равновесные конформации и стереохимическая жесткость формамида, карбамоилхлорида и их N,N-диметилзамещенных	693
<i>Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Н. Ф. Степанов</i>	
Свойства метанола в поле дефектов структуры цеолита	702
<i>Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов</i>	
Сжимаемость, молекулярное светорассеяние и структура спиртовых растворов бензола	711
<i>Л. В. Ланишина, А. И. Абрамович</i>	

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика гидратации сульфокатионита КУ-2 × 8 в форме аминокислоты	716
<i>Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева</i>	
Адсорбция коллоидного золота электризованными образцами поливинилхлорида	721
<i>А. А. Ходяков, В. В. Громов, О. А. Хлебникова</i>	

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

± Сравнение характеристик удерживания ароматических соединений на поверхностях кремнезема, пироуглерода и целлюлозы	725
<i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	
Изучение адсорбционных свойств хитозана и его модифицированного аналога методом обращенной газовой хроматографии	729
<i>О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов</i>	

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации  
и межчастичных взаимодействий в растворах 1–1-электролитов  
в этилацетате при 5–45°C

*О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, И. Н. Вьюнник*

734

---

## **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Особенности фотоокисления холестерина в присутствии замещенных тетрафенилпорфиринов,  
иммобилизованных на перфторированных сульфокатионитных полимерах

*А. Б. Соловьева, В. Е. Беляев, Н. Н. Глаголев, В. И. Волков,  
В. Н. Лузгина, Г. В. Встовский, С. Ф. Тимашев*

740

---

## **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Гидрофобные свойства некоторых монозамещенных производных флавона и флаванона

*Н. Н. Погодаева, С. А. Медведева*

751

---

## **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов InSb–CdTe

*И. А. Кировская, Е. В. Миронова*

755

Анализ конформационных изменений в мономере β-галактозидазы  
из печени быка при термоинактивации фермента

*Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко*

759

---

## **ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ**

О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов (растворов) в жидком состоянии

*В. М. Залкин*

763

К сведению читателей и авторов

766

---

---

# Contents

---

---

## Vol. 79, No. 4, 2005

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

---

---

### ON THE 75TH ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

- Supramolecular Mechanism of the Solubilization of Anthracene in Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide)  
*Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, and Yu. A. Ershov* 583
- Onsager Symmetry for Thermodynamic Systems with Fast and Slow Variables  
*V. I. Roldugin* 594
- 

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Ordering of *p*-*n*-Octyloxycinnamic Acid (8OCAC) in Dielectric Medium at Phase Transition Temperature: A Computational Analysis  
*Durga Prasad Ojha and V. G. K. M. Pisipati* 600
- Thermochemistry of the Ternary Complex Pr(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub>(phen)  
*J. Baojuan, G. Shengli, Z. Li, Y. Xuwu, C. Sanping, and S. Qizhen* 606
- The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Nickel(II) Ions and  $\alpha$ -Aminopropionic Acid in Aqueous Solution  
*L. A. Kochergina, O. N. Krutova, and O. Yu. Zelenin* 612
- The Thermodynamic Properties of the Cyclohexane–Tetradecane–Eicosane Three-Component System  
*I. P. Kalinina, A. Yu. Kopnina, and I. K. Garkushin* 618
- The Thermodynamic Characteristics of Extremely Dilute Solutions of Nonmesogens in a Binary Liquid Crystalline System Formed by Discogenic and Rod-Like Molecules  
*E. P. Sokolova, L. A. Onuchak, I. M. Mukhanova, and A. A. Kolesova* 621
- Geometric Features of One-Component and Quasi-Binary Phase Equilibria  
*Ya. O. Shablovskii* 629
- A New Theory of the Equation of State: Application to a Binary System of Hard Spheres  
*A. I. Rusanov* 636
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Transition State in the Thermolysis of Organic Oxyhydrotrioxides  
*O. M. Zarechnaya, A. F. Dmitruk, and I. A. Opeida* 641
- The Role Played by Hydroxyls on the Surface of CoO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts of the Fischer–Tropsch Synthesis  
*Kim En Khva, E. V. Lifanov, K. P. Zhdanova, S. E. Kopylov, A. V. Toropova, O. A. Kolotygin, and F. K. Shmidt* 645
- The Influence of Plasma Chemical Treatment of Copper-Containing Complex Zirconium Phosphates on the Catalytic Transformations of Butanol-2  
*A. I. Pylina, E. P. Dobrova, I. I. Mikhalenko, and T. V. Yagodovskaya* 650
- The Influence of Transition Metal Compounds on the Oxidation of Crystalline Fullerene C<sub>60</sub>  
*A. N. Pushkin, A. A. Lushov, O. K. Gulish, A. P. Rudenko, O. V. Boltalina, A. M. Kharlanov, A. M. Boltalin, and T. Yu. Glazunova* 656
- Theoretical Estimation of Conditions for the Preparation of Nanoscale Systems in Mechanochemical Reactors  
*F. Kh. Urakaev and V. V. Boldyrev* 662
-

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- A  $^1\text{H}$  NMR Study of the Association of Caffeine with Flavin Mononucleotide in Aqueous Solutions  
*M. P. Evstigneev, A. O. Rozvadovskaya, A. A. Ernandes Santiago, Yu. V. Mukhina,  
K. A. Veselkov, O. V. Rogova, D. B. Davies, and A. N. Veselkov* 673
- Solubility of Macrocyclic Compounds Based  
on 5,7-Diimino-2,5,6,7-Tetrahydro-1H-Cyclopenta[cd]Phenylene in Individual Solvents  
*G. R. Berezina and Yu. G. Vorob'ev* 680
- Solvation of Glycine and Its Oligomers in a Water–Acetonitrile Binary Solvent  
*V. I. Smirnov and V. G. Badelin* 684
- 

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Semiempirical and *Ab Initio* Methods: Antagonistic or Complementary?  
*L. A. Gribov* 688
- Equilibrium Conformations and Stereochemical Nonrigidity  
of Formamide, Carbamoyl Chloride, and Their N,N-Dimethyl Derivatives  
*L. S. Khaikin, O. E. Grikina, A. V. Abramnikov, and N. F. Stepanov* 693
- The Properties of Methanol in the Field of Zeolite Structure Defects  
*Ya. V. Tikhii, A. A. Kubasov, and N. F. Stepanov* 702
- The Compressibility, Molecular Light Scattering, and Structure of Alcoholic Solutions of Benzene  
*L. V. Lanshina and A. I. Abramovich* 711
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Kinetics of Hydration of KU-2  $\times$  8 Sulfocationite in Various Amino Acid Forms  
*Yu. A. Cherenkova, D. L. Kotova, V. F. Selemenev,  
T. A. Krysanova, and N. V. Domareva* 716
- Adsorption of Colloidal Gold by Electrified Polyvinyl Chloride Samples  
*A. A. Khodyakov, V. V. Gromov, and O. A. Khlebnikova* 721
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA. CHROMATOGRAPHY

- Comparison of the Characteristics of Retention of Aromatic Compounds on Silica,  
Pyrocarbon, and Cellulose Surfaces  
*N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov* 725
- A Study of the Adsorption Properties of Chitosan and Its Modified Analogue  
by Reversed Gas Chromatography  
*O. A. Kolyadina, K. Yu. Murinov, H. H. Kabal'nova, and Yu. I. Murinov* 729
- 

## COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

- A Conductometric Study of Ionic Association and Interspecies Interactions  
in Solutions of 1-1 Electrolytes in Ethyl Acetate at 5–45°C  
*O. N. Kalugin, V. G. Panchenko, and I. N. V'yunnik* 734
- 

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- Specifics of the Photooxidation of Cholesterol in the Presence of Substituted  
Tetraphenylporphyrins Immobilized on Perfluorated Polymeric Sulfocationites  
*A. B. Solov'eva, V. E. Belyaev, N. N. Glagolev, V. I. Volkov,  
V. N. Luzgina, G. V. Vstovskii, S. F. Timashev* 740
- 

## BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- Hydrophobic Properties of a Number of Monosubstituted Flavone and Flavanone Derivatives  
*N. N. Pogodaeva and S. A. Medvedeva* 751
- 

## SHORT COMMUNICATIONS

- Acid–Base Properties of the Surface of InSb–CdTe Solid Solutions  
*I. A. Kirovskaya and E. V. Mironova* 755

Analysis of the Conformational Changes in Bovine Liver  $\beta$ -Galactosidase  
Monomer Caused by Thermal Inactivation

*E. S. Chukhrai, O. M. Poltorak, L. F. Atyaksheva, and O. S. Pilipenko*

759

---

**LETTERS TO EDITOR**

On the Microheterogeneous Structure of Eutectic Alloys (Solutions)  
in the Liquid State (on the 120th Anniversary of the Term "Eutectic")

*V. M. Zalkin*

763

---

Information for Contributors

766

---

---

УДК 548.56

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ

© 2005 г. Ю. А. Михеев\*, Л. Н. Гусева\*, Ю. А. Ершов\*\*

\*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

\*\*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

E-mail: ershman@hotmail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.

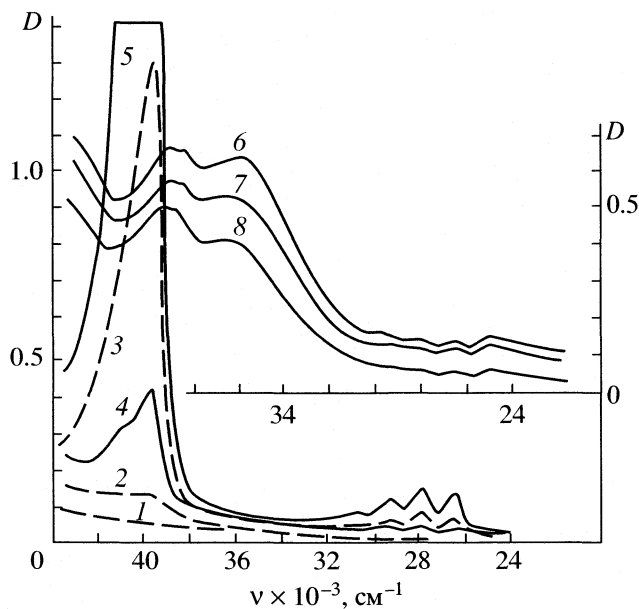
С помощью УФ-спектроскопии установлен факт солюбилизации антрацена в воде полиэтиленоксидами различной молекулярной массы: обладая свойством оптического индикатора, молекулы антрацена изменяют свой оптический сигнал в зависимости от супрамолекулярной организации среды. Установлено, что оптическая картина солюбилизации качественно повторяет картину абсорбции антрацена гидрофобными пленками триацетата целлюлозы и полиэтилена из водных суспензий: как и при абсорбции, солюбилизация молекул антрацена сопровождается их агрегацией в кластеры и кристаллы с образованием устойчивых в водной среде зольей. Показано, что термодинамическое сродство, характерное для бинарных систем “гидрофобный полимер – гидрофобный антрацен”, сохраняется также и в водных растворах полиэтиленоксидов. Сделан вывод о преобладании гидрофобного типа взаимодействия между цепными звеньями полиэтиленоксидов и водой: под влиянием гидрофобных сил полимерные цепи самоорганизуются в гелевые агрегаты, абсорбирующие гидрофобные молекулы антрацена. Выявлено, что в ходе абсорбции гелевая макромолекулярная сетка реструктурируется в более плотную пористую структуру – губку, создавая вокруг молекул антрацена индуцированные капсулы-нанопоры и обеспечивая термодинамическую движущую силу для кластеризации и образования коллоидных кристаллов.

Вопрос о физическом характере взаимодействия макромолекул полиэтиленоксида (ПЭО) с водой до сих пор не решен. С одной стороны, существует представление о гидрофильном взаимодействии, в рамках которого предполагается существование водородных связей между эфирными атомами кислорода ПЭО и молекулами воды [1–4]. При этом считается, что в результате гидрофильного взаимодействия вокруг мономерных звеньев полимера формируются гидратные оболочки, содержащие до 16 молекул воды на мономерное звено [1, 3].

С другой стороны, известно, что наличие ПЭО в воде вызывает солюбилизацию гидрофобных соединений [5, 6]. Факт солюбилизации связывают с так называемым эффектом айсберга. Предполагается образование из макромолекул неких мицелл, стабилизированных за счет гидрофобного взаимодействия с водой в окружении молекулярно организованных слоев воды. Считается, что молекулы воды в организованных слоях упаковываются за счет водородных связей в структуры типа ледяных айсбергов, не образуя водородных связей с макромолекулами. В соответствии с этой моделью, солюбилизация гидрофобных соединений трактуется как распределение их молекул между водной фазой и гидрофобной (олеофильной) мицеллярной начинкой айсбергов.

Обе модели водного раствора ПЭО вызывают сомнения. Так, образование предполагаемых гидрофильных структур не способно обеспечить термодинамических сил, достаточных для их совмещения с гидрофобными соединениями. К тому же, по мнению авторов [3], макромолекулы ПЭО создают вокруг себя объемистую решетку из нескольких молекулярных слоев воды, аналогичную образуемой под влиянием твердых гидрофильных поверхностей. Однако в таких водных слоях, как известно, растворимость гидрофобных соединений уменьшается [7, с. 205].

Вторая, а именно, коллоидно-химическая модель айсберга выглядит более вероятной и, казалось бы, подтверждается результатами работы [8]. Авторы [8], применяя методику спектров мутности, доказали существование в системе вода – высокомолекулярный ПЭО ( $M \sim 10^6$ ) устойчивой коллоидной дисперсии, которая наблюдается уже в диапазоне малых концентраций полимера (0.02–0.06 мас. доли) в интервале 20–70°C. Размеры коллоидных частиц ( $\geq 100$  нм) были оценены в предположении, что полимерные цепи в них упакованы по типу кристаллической решетки. (Наличие решетки кристаллического типа в данном случае не исключалось в связи с результатами работы [9], в которой с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии было доказано, что цепные звенья ПЭО принима-



**Рис. 1.** Оптические спектры кюветы с дистиллированной водой (1), молекулярных растворов (2–5) и коллоидной суспензии (6–8) антрацена, полученные при следующих условиях: 2, 3 – после внесения навески 3 мг антрацена в воду; 4, 5 – после внесения 2.5 мг антрацена в этанольно-водную смесь (8.5% этанола); 6 – после смешения 5 мл этанольного раствора навески 3.7 мг антрацена с 95 мл воды; температура: 2, 6–8 – 20, 4 – 30, 5 – 72, 3 – 82°C; время седиментации суспензии: 6 – 0, 7 – 6, 8 – 13 сут.

ют в водной фазе конформацию, характерную для кристаллов.)

Между тем, модель кристаллоподобных коллоидных частиц ПЭО вряд ли может объяснить наличие примерно одинаковой эффективности сольubilизации гидрофобных соединений, значительно различающихся строением молекул. К таковым относятся, например, ароматические нафталин, дифенил и неароматические – *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-амилбромид [5, 6]. Маловероятно, что молекулы таких разных соединений способны одинаково легко встраиваться в кристаллическую решетку, построенную из сегментов цепей ПЭО, если вообще такое встраивание имеет место.

В связи с изложенным представляет интерес осуществить тестирование полиэтиленоксидов, различающихся по молекулярной массе, на возможность сольubilизации ими в воде антрацена, обладающего относительно крупными молекулами и крайне низкой растворимостью в чистой воде.

Кристаллический антрацен (Ant) считается практически не растворимым в воде соединением [10] (реально достигаемая концентрация Ant при 25°C составляет  $\approx 3.5 \times 10^{-7}$  М [11]). Наличие у молекул Ant сопряженной  $\pi$ -электронной системы обеспечивает им способность изменять УФ-спектр поглощения в зависимости от физическо-

го строения ближайшего матричного окружения. Такое изменение наблюдалось, в частности, при объединении молекул Ant в кластеры и кристаллы в некристаллических пленках триацетата целлюлозы, полиметилметакрилата и ПЭО, содержащих в исходном состоянии 2% Ant и 30–50% пластификаторов, а также при абсорбции Ant пленками триацетата целлюлозы и полиэтилена [11, 12]. В работах [11, 12] образование кластеров и кристаллов регистрировали по характерной для них УФ-полосе с  $\nu_{\max} = 25500$   $\text{cm}^{-1}$ , отсутствующей у отдельных молекул Ant, а также по появлению у пленок в области спектра с  $\nu > 30000$   $\text{cm}^{-1}$  специфической мутности, обусловленной рассеянием УФ-фотонов на кластерах. Одновременно было установлено, что УФ-полоса с  $\nu_{\max} = 39700$   $\text{cm}^{-1}$ , характерная для растворов Ant в неполярном гептане, смещается к  $40000$   $\text{cm}^{-1}$  в водной фазе и к  $39250$   $\text{cm}^{-1}$  в полимерных пленках.

Свойство молекул Ant изменять свой оптический сигнал в зависимости от строения окружающей матрицы использовано в настоящей работе для уточнения физической модели водных растворов ПЭО и механизма сольubilизации в воде гидрофобных соединений с участием ПЭО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали скintилляционный химически чистый антрацен (кристаллы в виде мелких лепестков,  $t_{\text{пл}} = 217^\circ\text{C}$ ) и полиэтиленоксиды с молекулярными массами  $M = 400, 1000, 6000, 20000$  и  $35000$  (производство фирм “Ferak” и “Loba Chemie”, Германия). Навески кристаллов антрацена (3–4 мг) вносили в спектроскопическую кварцевую кювету, заполненную раствором ПЭО в дистиллированной воде (концентрация ПЭО в растворе от 5 до 35 мас. %, объем воды 3  $\text{cm}^3$ ). Растворение антрацена осуществляли в условиях нагревания в термостате при 72 или 82°C, регистрируя спектры поглощения УФ-света через определенные интервалы времени на приборе “Specord UV-VIS”. Непосредственно перед каждой записью спектра раствор перемешивали путем встряхивания в целях выравнивания концентрации сольubilизата по объему раствора. В целях сопоставления осуществляли контрольные опыты с растворением антрацена в дистиллированной воде и в водно-этанольных смесях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры поглощения УФ-света Ant в воде, а также в смеси этанол (8.5%) – вода приведены на рис. 1. Регистрацию спектров проводили после полного насыщения жидкой фазы, контактирующей с кристаллическими чешуйками антрацена (масса кристаллов 2.5–3 мг). Из рис. 1 следует, что равновесная концентрация Ant в жидкой фазе



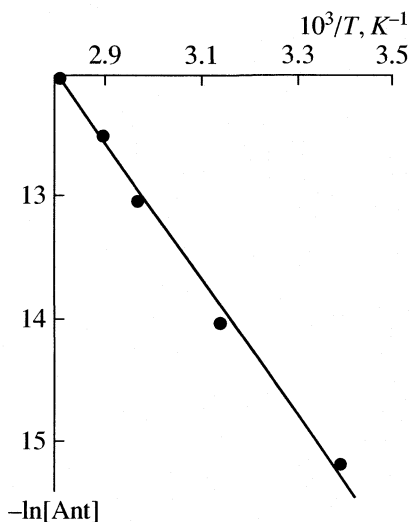


Рис. 2. Зависимость логарифма равновесной концентрации молекул антрацена в воде от обратной температуры (расчет по оптической плотности на частоте  $40000 \text{ см}^{-1}$ ).

увеличивается при повышении температуры: растет интенсивность коротковолновой УФ-полосы ( $\nu_{\max} = 40000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon \approx 200000 \text{ л моль/см}$ ) и электронно-колебательных полос с  $\nu_{\max} = 29350$ ,  $27900$  и  $26500 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon_{26500} = 8500\text{--}8600 \text{ л моль/см}$ ). Охлаждение насыщенных растворов до комнатной температуры обратимо снижает концентрацию Ant, трансформируя оптическую картину (см. спектры 3, 5 и 2, 4 на рис. 1).

Зависимость равновесной концентрации Ant в водном растворе от температуры в координатах изобары Вант-Гоффа (рис. 2) описывается уравнением:

$$\ln[\text{Ant}] = 3.15 - (\Delta H/R)(1/T), \quad (1)$$

$$\Delta H = 44900 \text{ Дж/моль}, \quad R = 8.31 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Присутствие в воде полимера (5%,  $M = 20000$ ) одновременно с антраценом (3 мг) вызывает значительный рост интенсивности указанных выше УФ-полос (рис. 3, спектр 2,  $82^\circ\text{C}$ ), принадлежащих молекулам Ant; общая картина спектральных изменений становится сложной, так как одновременно появляются УФ-полосы кластеров антрацена. В ходе этого процесса устанавливается стационарная концентрация молекул Ant, причем более высокая по сравнению с водой без полимера (рис. 4 кинетические кривые изменения оптической плотности полосы  $26500 \text{ см}^{-1}$ ). На этом процесс сольubilизации не заканчивается, о чем свидетельствует продолжающееся увеличение оптической плотности  $D$  при  $36000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4, прямые  $1'$ – $3'$ ). Продолжающееся увеличение  $D$  обусловлено нарастанием мутности раствора (вследствие рассеяния света на образующихся коллоидных частицах – кластерах Ant), а также одновремен-

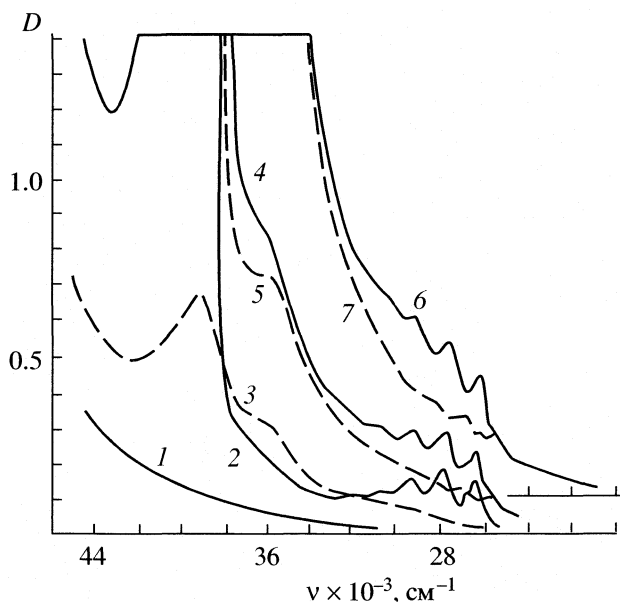


Рис. 3. Трансформация оптического спектра 5%-ного водного раствора полиэтиленоксида ( $M = 20000$ ) после внесения в него навески антрацена 3 мг в зависимости от числа циклов (2, 3 – 1, 4, 5 – 3, 6, 7 – 8 циклов) нагревания при  $80^\circ\text{C}$  в течение 5 ч и последующих стадий охлаждения при  $20^\circ\text{C}$  (3 – 1, 5 – 3, 7 – 8-я стадия) в течение 16 ч; (спектры 6, 7 смещены вверх на 0.1 единицы оптической плотности).

ным усилением полосы поглощения при  $\nu_{\max} = 36000 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса отсутствует у растворов антрацена в гептане, этаноле и воде и связана с образованием коллоидных частиц антрацена.

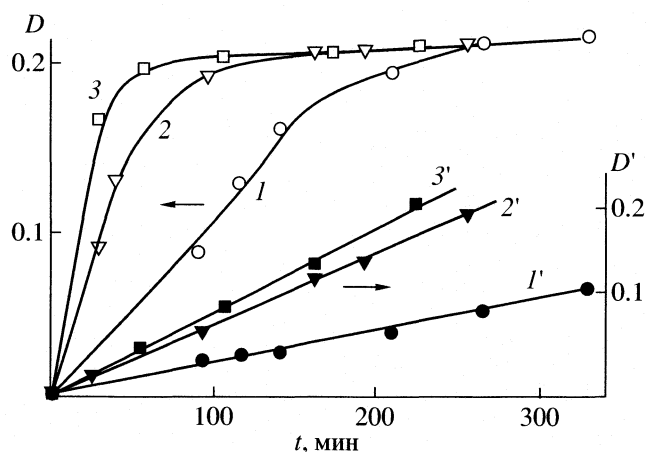


Рис. 4. Влияние кратности циклов нагревания при  $72^\circ\text{C}$  водного раствора полиэтиленоксида ( $M = 35000$ , концентрация 8.5%, объем 3 мл) с навеской 6.5 мг антрацена на кинетику роста оптической плотности в полосе поглощения УФ-света молекулами антрацена ( $1\text{--}3$ ,  $\nu_{\max} = 26500 \text{ см}^{-1}$ ) и в области рассеяния света на кластерах антрацена ( $1'\text{--}3'$ ,  $\nu_{\max} = 36000 \text{ см}^{-1}$ ); циклы: (1, 1') – первый, (2, 2') – второй, (3, 3') – четвертый. Время выдержки раствора в охлажденном до  $30^\circ\text{C}$  состоянии 20 ч.

Отметим, что сходная картина с наложением полосы  $\nu_{\max} = 36000 \text{ см}^{-1}$  на спектр мутности наблюдается при кластеризации Ant в пленках полиэтилена и триацетата целлюлозы в ходе абсорбции этими пленками молекул Ant из водных суспензий антрацена [11]. Из полученных данных следует, что достижение стационарной во времени интенсивности УФ-полос молекул Ant в жидкой фазе, содержащей ПЭО, не соответствует установлению термодинамического равновесия. Неравновесность и необратимость солюбилизации проявляется также и в особенностях спектральных изменений, сопровождающих охлаждение нагретой системы.

Так, если нагреваемый при  $82^\circ\text{C}$  раствор, спектр которого приведен на рис. 3 (кривая 2), охладить до  $20^\circ\text{C}$  и выдержать достаточно долго при этой температуре, то интенсивность электронно-колебательных УФ-полос, принадлежащих молекулам Ant, резко снижается (рис. 3, кривая 3). При этом связанная с кластерами мутность не исчезает, а "кластерная" УФ-полоса с  $\nu_{\max} = 36000 \text{ см}^{-1}$  выделяется более резко. Одновременно происходит значительное снижение интенсивности коротковолновой полосы с  $\nu_{\max} = 40000 \text{ см}^{-1}$ , так как эта полоса не наблюдается у кластеров вследствие специфической взаимной ориентации Ant-молекул в решетке [13]. Таким образом, солюбилизированные в водном растворе ПЭО молекулы антрацена при охлаждении системы образуют кластеры, которые не выпадают в осадок, но стабилизируются в форме золя.

Принадлежность приведенного на рис. 3 спектра 3 преимущественно Ant-кластерам подтверждается оптической картиной, наблюдаемой при осаждении антрацена водой из его раствора в этаноле. На рис. 1 спектры 6–8 характеризуют развитие во времени процесса седиментации Ant-суспензии, полученной при смешении этанольного раствора антрацена ( $5 \text{ см}^3$  этанола +  $3.7 \text{ мг}$  антрацена) с  $95 \text{ см}^3$  воды. Исходная смесь имеет молочно-белый цвет вследствие того, что содержит относительно крупные коллоидные частицы антрацена, размер которых соизмерим с длинами волн видимого света (ее спектр дан на рис. 1, кривая 6). В условиях многодневного хранения данная смесь становится более прозрачной вследствие протекающей перекристаллизации и осаждения укрупненных частиц. Оптическая картина на поздней стадии старения данной системы (рис. 1, спектр 8) соответствует наложению относительно интенсивной УФ-полосы ( $\nu_{\max} = 36000 \text{ см}^{-1}$ ) и очень слабых длинноволновых УФ-полос от Ant-кристаллов на остаточный бесструктурный спектр мутности. Нетрудно заметить, что в ходе своей эволюции спектры 6–8 на рис. 1 становятся все более похожими на спектр, приведенный на рис. 3, кривая 3. Другими словами, после одноразового нагревания и охлаждения полимерного раствора

в нем стабилизируются относительно мелкие коллоидные Ant-частицы, близкие по размерам к остающимся в этанольно-водной суспензии на самых глубоких стадиях старения.

Кластеры, образовавшиеся в первом цикле нагревание – охлаждение, не растворяются при повторении таких циклов и продолжают накапливаться, оставаясь в жидкой фазе. Каждый последующий цикл нагревания сопровождается установлением стационарных значений интенсивности УФ-полос Ant-молекул и непрерывающимся во времени усилением мутности от накапливающихся кластеров. На рис. 3 приведены спектры, наблюдавшиеся после трех и восьми этапов нагревания (соответственно кривые 4, 6), трех и восьми этапов охлаждения (соответственно кривые 5, 7). В конечном итоге система с солюбилизированным антраценом характеризуется спектром мутности, обусловленным интенсивным рассеянием света на кластерах, и налагающимися на него полосами с  $\nu_{\max} = 28500, 27100, 25700 \text{ см}^{-1}$ , происхождение которых связано с накапливающейся суспензией из коллоидных Ant-кристаллов.

Весьма характерно, что непрерывный рост содержания Ant-кластеров и кристаллов не замедляет процесс, а, наоборот, увеличивает скорость солюбилизации антрацена. Об этом свидетельствуют кинетические кривые изменения оптических плотностей, представленные на рис. 4. Как видно, повторение циклов нагревание – охлаждение приводит к более быстрому достижению стационарной концентрации Ant-молекул (рис. 4, кривые 1–3). На том же отрезке времени процесс накопления кластеров тоже идет с повышенной скоростью (рис. 4, прямые 1'–3'). Следует отметить, что сходная картина солюбилизации антрацена имеет место в водных растворах всех исследуемых полиэтиленоксидов. При этом увеличение молекулярной массы полимера вызывает увеличение стационарной концентрации Ant-молекул (рис. 5).

В таблице указано положение максимумов УФ-полос в спектрах Ant-молекул, растворенных в гептане, воде и 5%-ном водном ПЭО, а также в пленках полиэтилена, триацетата целлюлозы и в расплаве ПЭО. Коротковолновая полоса спектров связана с оптическим переходом типа  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ , поляризованным вдоль длинной оси в плоскости молекулы [13], а три длинноволновые электронно-колебательные полосы соответствуют переходам типа  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ , поляризованным вдоль короткой оси в плоскости молекулы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Модель раствора Ant-молекул в воде*

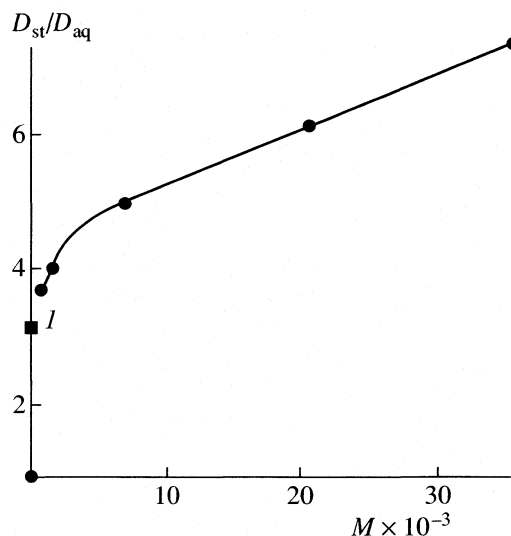
Представленные в таблице результаты не согласуются с хорошо известным для гомогенных жидких растворов правилом, согласно которому

увеличение полярности растворителя индуцирует у растворенных ароматических соединений смещение полос  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов исключительно только в низкоэнергетическую часть спектра (батохромное смещение) [14]. Из таблицы следует, что длинноволновые УФ-полосы Ant-молекул (переход  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) претерпевают одинаковое по величине батохромное смещение на  $200 \text{ см}^{-1}$  при замене жидкого неполярного гептана как на полярную воду, так и на неполярные полимеры. Наблюдается также и другое отклонение от правила, а именно, коротковолновая УФ-полоса (переход  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ ) испытывает гипсохромное смещение на  $300 \text{ см}^{-1}$  при замене гептана водой и батохромное смещение на  $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  при замене гептана на неполярные полимеры. Таким образом, поведение коротковолновой  $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы тоже противоречит обычной для гомогенных растворов закономерности.

Указанные особенности электронных спектров Ant-молекул могут быть объяснены [11, 12] тем, что Ant-молекулы взаимодействуют с водой и полимерами по структурно-физическому механизму. Сущность данного механизма заключается в том, что межмолекулярные силы вызывают реорганизацию ближайшего окружения Ant-молекул. В результате реорганизации в воде и в полимерах формируются системы коллоидных частиц наноструктурного масштаба. В частности, в воде каждая Ant-молекула находится в поле действия гидрофобных сил, как и все гидрофобные молекулы [15, 16]. При этом существенно, что вокруг Ant-молекулы образуется сольватная оболочка-капсула, которая не имеет непосредственного контакта с Ant-молекулой.

Реально между капсулой и Ant-молекулой существует весьма тонкий зазор, возникающий в результате отталкивания, обусловленного близкостоящими дисперсионными электромагнитными силами. Молекулы воды в капсуле образуют друг с другом водородные связи и при этом ориентируются своими протонами в направлении облака  $\pi$ -электронов, образуя слой положительных зарядов вокруг Ant-молекулы. Этот слой положительных зарядов капсулы создает электрическое поле, действующее на  $\pi$ -электронную систему. Очевидно, что наиболее сильное электростатическое возмущение связано с переходом  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ , поляризованным вдоль длинной оси в плоскости Ant-молекулы. Такое возмущение увеличивает энергетическую разность уровней  ${}^1A_{1g}$  и  ${}^1B_{3u}$ . По этой причине для осуществления данного перехода в гидратной капсуле требуется более высокая энергия поглощаемого фотона, что и фиксируется в виде гипсохромного смещения полосы от  $39700 \text{ см}^{-1}$  (в неполярной жидкости) к  $40000 \text{ см}^{-1}$ .

В полимерных средах Ant-молекулы тоже реорганизуют окружающие звенья полимерных це-



**Рис. 5.** Влияние молекулярной массы гомологов полиэтиленоксида (содержание гомологов в водном растворе 8.5%) на стационарную величину относительной оптической плотности молекулярной дисперсии антрацена при  $72^\circ\text{C}$ . Измерения проведены по полосе  $\nu_{\text{max}} = 26500 \text{ см}^{-1}$  при навесках антрацена 3.5–6 мг на 3 мл раствора; 1 – соответствующий равновесный показатель для 8.5%-ной водно-этанольной смеси, содержащей 2.5 мг антрацена.

пей при наличии достаточно высокой сегментальной подвижности, формируя вокруг себя капсулы-нанопоры. Находясь внутри индуцированных капсул-нанопор, молекулы антрацена так же, как и в гидратных капсулах, изменяют характер своего теплового движения по сравнению с тепловым движением в гомогенных жидкостях. В условиях такой супрамолекулярной структурированности значительно снижается вероятность обмена местоположениями Ant-молекул и молекул среды.

Влияние среды на положение УФ-полос молекул антрацена ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

Среда	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$
Гептан (гексан)	39700	29500, 28100, 26700
Вода ( $82^\circ\text{C}$ )	40000	29350, 27900, 26500
5% ПЭО в воде ( $20\text{--}82^\circ\text{C}$ )	39500	29300, 27900, 26500
Полиэтилен, триацетат целлюлозы*	39250–39300	29300, 27900, 26500
Полиэтиленоксид (расплав, $65^\circ\text{C}$ )	39200	29200, 27800, 26400

\* Пленки с Ant, абсорбированным из водных суспензий антрацена.

Преобладающей формой движения Ant-молекул, иммобилизованных внутри капсул, становится заторможенное вращение. Каждая вращающаяся в капсуле молекула находится в поле дисперсионных электромагнитных сил, играющих двойственную роль. С одной стороны, электрические заряды, возникающие флуктуационно на стенках капсулы и на капсулированной молекуле, повышают структурную устойчивость данного супрамолекулярного агрегата. С другой стороны, действие дисперсионных сил осуществляется в таком малом объеме, когда значительно усиливается роль близкодистанционных дисперсионных сил отталкивания. По существу, вращающаяся капсулированная молекула испытывает на себе электромагнитное давление всестороннего сжатия. Именно давление сжатия, как известно, вызывает смещение  $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос поглощения УФ-света в область низких волновых чисел [17]. Соответственно таким давлением можно объяснить одинаковое смещение длинноволновых УФ-полос молекул антрацена, находящихся в воде и полимерах (таблица). В свою очередь, эффект отталкивания капсулируемых молекул от стенок капсул эквивалентен появлению наведенных поверхностей на стенках капсул и на вращающихся молекулах.

Предлагаемая модель супрамолекулярного агрегата согласуется с представленной на рис. 2 экспериментальной зависимостью концентрации Ant-молекул в водном растворе от обратной температуры. Линейность этой зависимости, описываемой уравнением (1), позволяет осуществить ее анализ с учетом энтропийного слагаемого. Для этого общую схему термодинамического равновесия взаимодействия кристаллов антрацена с водой



представим в виде двух равновесных стадий [11]:

1)  $\text{Ant}_{\text{cryst}} \rightleftharpoons \text{Ant}_{\text{subl}}$  (сублимация Ant-молекул с поверхности кристаллов в прилегающий водный слой с константой скорости  $k_1$  и возврат Ant-молекул на поверхность кристаллов с константой скорости  $k_{-1}$ );

2)  $\text{Ant}_{\text{subl}} + \text{aq} \rightleftharpoons \text{Ant}$  (образование агрегата из Ant-молекулы и водяной капсулы с константой скорости  $k_2$  и распад агрегата с константой скорости  $k_{-2}$ ).

Применяя к обратимым реакциям данной схемы закон действия масс, запишем алгебраические уравнения, выражающие условие стационарных концентраций частиц  $\text{Ant}_{\text{subl}}$  и Ant:

$$d[\text{Ant}_{\text{subl}}]/dt = w_{\text{subl}} - k_{-1}[\text{Ant}_{\text{subl}}] + k_{-2}[\text{Ant}] - k_2[\text{Ant}_{\text{subl}}][\text{aq}] = 0,$$

$$d[\text{Ant}]/dt = k_2[\text{Ant}_{\text{subl}}][\text{aq}] - k_{-2}[\text{Ant}] = 0,$$

где  $w_{\text{subl}} = s_{\text{Ant}}k_1$  – скорость сублимации,  $s_{\text{Ant}}$  – площадь поверхности кристаллов антрацена. Данная

система уравнений позволяет выразить концентрацию Ant-молекул в растворе:

$$[\text{Ant}] = K_e[\text{aq}] = K_{1,e}K_{2,e}[\text{aq}], \quad (2)$$

где  $K_e = K_{1,e}K_{2,e}$ ,  $K_{1,e} = w_{\text{subl}}/k_{-1}$  – константа равновесия сублимации и обратного присоединения Ant-молекул к кристаллам,  $K_{2,e} = k_2/k_{-2}$  – константа равновесия образования и распада агрегата из гидратно капсулированных Ant-молекул.

Логарифмируя уравнение (2) и учитывая, что  $[\text{aq}] = 55.56$  моль/л,  $K_e = \exp(\Delta S_e/R)\exp(-\Delta H_e/R)$ , получаем

$$\ln[\text{Ant}] = 4.017 + (\Delta S_e/R) - (\Delta H_e/R)(1/T).$$

Сопоставляя данное уравнение с экспериментальным уравнением (1), находим, что  $\Delta H_e = 44900$  Дж/моль и  $4.017 + \Delta S_e/R = 3.15$ , откуда  $\Delta S_e = -7.2$  Дж/(моль К).

В соответствии с уравнением (2), экспериментально найденные термодинамические характеристики являются суммами двух величин:

$$\Delta H_e = \Delta H_{1,e} + \Delta H_{2,e} \quad \text{и} \quad \Delta S_e = \Delta S_{1,e} + \Delta S_{2,e}.$$

Отрицательный знак у суммарной величины  $\Delta S_e$  означает, во-первых, наличие отрицательного знака у  $\Delta S_{2,e}$ , во-вторых,  $|\Delta S_{2,e}| > \Delta S_{1,e}$ . Иначе говоря, уменьшение энтропии в результате образования гидратных капсул вокруг Ant-молекул перекрывает с избытком увеличение энтропии в результате сублимации Ant-молекул.

Отрицательное значение  $\Delta S_{2,e}$  возможно только в том случае, если  $\Delta H_{2,e} < 0$  и  $|\Delta H_{2,e}| > T\Delta S_{2,e}$ . В то же время суммарная энтропийная характеристика  $\Delta H_e > 0$  вследствие того, что эндотермический эффект сублимации преобладает над экзотермическим эффектом образования капсулированных молекул антрацена ( $\Delta H_{1,e} > |\Delta H_{2,e}|$ ).

В соответствии с изложенным, можно предполагать, что изменение энергии Гиббса при обратимой сублимации антрацена описывается уравнением

$$\Delta G_{1,e} = \Delta H_{1,e} - T\Delta S_{1,e} = 0 \quad (\Delta H_{1,e} = T\Delta S_{1,e}),$$

типичным для фазового перехода. В то же время изменение энергии Гиббса при капсулировании Ant-молекул характеризуется неравенствами

$$\Delta G_{2,e} = \Delta H_{2,e} - T(-\Delta S_{2,e}) = (\Delta H_{2,e} + T\Delta S_{2,e}) < 0,$$

$$|\Delta H_{2,e}| > |T\Delta S_{2,e}|.$$

В свою очередь, показатели  $\Delta H_{2,e}$  и  $\Delta S_{2,e}$  можно представить в виде суммы парциальных величин, характеризующих порознь гидратные оболочки и Ant-молекулы:

$$\Delta H_{2,e} = (\Delta H_{2,e}^{\text{hyd}} + \Delta H_{2,e}^{\text{Ant}}) < 0,$$

$$\Delta S_{2,e} = (\Delta S_{2,e}^{\text{hyd}} + \Delta S_{2,e}^{\text{Ant}}) < 0.$$

Образующиеся гидратные капсулы достаточно жестко фиксируют молекулы антрацена, тормозя их вращение, поэтому показатель  $\Delta S_{2,e}^{\text{Ant}}$  должен быть отрицательным, как и  $\Delta S_{2,e}^{\text{hyd}}$ . В то же время энтальпийный показатель  $\Delta H_{2,e}$  капсулирования имеет отрицательное значение вследствие более сильного снижения энтальпии воды, образующей оболочку, перекрывающего увеличение энтальпии капсулируемых Ant-молекул. (Иммобилизованные в капсулах Ant-молекулы испытывают на себе действие всестороннего давления, вызывающее батохромный сдвиг длинноволновых полос УФ-поглощения, что соответствует увеличению энергии их основного электронного состояния.) Таким образом, для капсул с Ant-молекулами характерно соотношение

$$|\Delta H_{2,e}^{\text{hyd}}| > \Delta H_{2,e}^{\text{Ant}} > 0.$$

Отсюда следует, что формирование гидратных капсул вокруг Ant-молекул увеличивает энергию Гиббса Ant-молекул:

$$\Delta G_{2,e}^{\text{Ant}} = \Delta H_{2,e}^{\text{Ant}} - T(-\Delta S_{2,e}^{\text{Ant}}) > 0,$$

несмотря на относительную устойчивость данного супрамолекулярного агрегата. Возрастание энергии Гиббса Ant-молекул в воде, как уже отмечалось, придает им свойства коллоидных частиц, способных объединяться в кластеры и испаряться из раствора в окружающую атмосферу.

В заключение данного раздела подчеркнем еще раз, что наблюдаемое при переносе Ant-молекул из гептана в воду или в полимеры батохромное смещение длинноволновых УФ-полос (таблица) связано с эффектом дисперсионного силового давления на Ant-молекулы со стороны гидратных капсул или полимерных капсул-нанопор. При этом специфическое поведение коротковолновой УФ-полосы, демонстрирующей гипсохромное смещение в воде и батохромное в полимерах, скорее всего, отражает преобладание в воде электростатического эффекта над эффектом дисперсионного давления [11].

#### *Модель водного раствора ПЭО*

Обсуждая особенность оптического сигнала, идущего от Ant-молекул в водном растворе ПЭО, следует отметить, что и длинноволновые и коротковолновая УФ-полосы испытывают батохромное смещение относительно наблюдаемых в случае гептана (таблица). При этом максимум коротковолновой УФ-полосы  $\nu_{\text{max}} = 39500 \text{ см}^{-1}$  (он появляется на указанной частоте вместо  $40000 \text{ см}^{-1}$  и  $39700 \text{ см}^{-1}$  соответственно в воде и гептане) сохраняет свое положение как при  $82^\circ\text{C}$ , так и при  $20^\circ\text{C}$ . В этих же условиях длинноволновые УФ-полосы смещены батохромно (относительно УФ-

полос в гептане) в той же степени, что в воде и пленках полиэтилена и ПЭО (таблица).

На основании указанных выше фактов можно сделать следующие заключения. Во-первых, соллюбилизованные в водном растворе полиэтиленоксида молекулы антрацена испытывают на себе силовое давление, создаваемое дисперсионным электромагнитным полем по такому же механизму, что и в гидратных капсулах или в полимерных капсулах-нанопорах. Во-вторых, в водном растворе ПЭО капсулы с Ant-молекулами принципиально отличаются от гидратных капсул тем, что они не содержат ориентированных молекул воды, ответственных за эффект электростатического увеличения энергии поглощаемых фотонов. Другими словами, вокруг Ant-молекул формируются капсулы, состоящие из цепных звеньев полимера; происходит замена гидратных капсул полимерными капсулами-нанопорами, несмотря на большой избыток воды (95%) в системе.

Рассмотрим роль комплексов с водородной связью. Как известно, понижение температуры вызывает смещение равновесия обратимого процесса образования комплексов с водородной связью, увеличивая их устойчивость и содержание в системе. Предполагая наличие водородных связей между макромолекулами ПЭО и молекулами воды, следует ожидать их усиления при охлаждении растворов от  $82$  до  $20^\circ\text{C}$ . Аналогичного усиления следует ожидать и для водных аутокомплексов. Понятно, что при наличии превалирующей роли водородного связывания охлаждение системы должно увеличить долю Ant-молекул, остающихся иммобилизованными внутри гидратных капсул. Такая ситуация должна естественным образом выразиться в появлении полосы с  $\nu_{\text{max}} = 40000 \text{ см}^{-1}$ . Однако опыты показывают, что максимум коротковолновой УФ-полосы от Ant-молекул в растворах ПЭО устойчиво сохраняет свое положение при  $39500 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне температур от  $82$  до  $20^\circ\text{C}$  (таблица) при отсутствии каких бы то ни было признаков полосы  $\nu_{\text{max}} = 40000 \text{ см}^{-1}$ .

Отмеченный выше факт позволяет сделать вывод, что замена гидратных капсул при Ant-молекулах полимерными капсулами-нанопорами осуществляется независимо от динамики диссоциации водородных связей в изученном температурном интервале. Следовательно, можно, во-первых, исключить из рассмотрения механизм гидрофильного взаимодействия ПЭО с водой, отдав предпочтение механизму гидрофобного взаимодействия; во-вторых, особо выделить превалирующую роль дисперсионного электромагнитного взаимодействия между водой и гидрофобными компонентами – Ant-молекулами и цепными звеньями ПЭО. В-третьих, можно выйти за рамки так называемой модели айсберга, предполагающей об-

разование гидратных капсул вокруг мицелл, формирующихся из полимерных цепей в целом.

На основании изложенного выше будем полагать, что рассмотренные закономерности капсулирования Ant-молекул молекулами воды в качественном отношении имеют общее значение не только для низкомолекулярных гидрофобных соединений, но и для цепных звеньев дифильных полимеров, в число которых входит и ПЭО. Данный подход вполне оправдан, так как известно, что неполярные части молекул даже таких хорошо растворимых в воде жидкостей, как диоксан, тетрагидрофуран, ацетон и др., тоже реорганизуют прилегающие слои воды, уменьшая энтропию в этих слоях и увеличивая среднюю энергию водородных связей между молекулами воды [18].

В рамках используемого подхода следует принять, что находящиеся внутри гидратных капсул цепные звенья ПЭО должны, подобно молекулам антрацена, приобрести индуцированную дисперсионным отталкиванием поверхность и свойства элементарных коллоидных частиц с характерным для таких частиц свойством собираться в кластеры. В данном случае уместна аналогия с теми поверхностными явлениями, которые известны для гидрофобных твердых поверхностей. Вода плохо смачивает гидрофобные поверхности. На таких поверхностях происходит уменьшение толщины структурированных водных слоев (по сравнению с толщиной слоев, покрывающих гидрофильные поверхности), т.е. слоев, в которых молекулы воды образуют между собой водородные связи. Изменяются условия прилипания этих слоев к поверхностям, и становится возможным скольжение жидкости относительно твердой поверхности, вязкость граничных слоев вблизи гидрофобной поверхности снижается [7, с. 308].

Находящиеся внутри гидратных капсул гидрофобные молекулы и цепные звенья дифильных полимеров, по-видимому, тоже получают возможность скольжения относительно стенок капсул. Это свойство должно облегчать процессы образования кластеров как из отдельных гидрофобных молекул, так и из цепных звеньев ПЭО. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели водный раствор ПЭО представляет собой систему, в которой цепные звенья реально являются элементарными коллоидными частицами, стремящимися уменьшить суммарную поверхность и снизить запас избыточной энергии Гиббса путем образования кластеров. Каждый элементарный кластер, образовавшийся в водном растворе из звеньев разных макромолекул, фактически исполняет роль физического узла межмолекулярной сшивки. Поэтому раствор ПЭО в воде должен соответствовать по своей структуре находящимся в объеме системы частицам геля, обладающего той или иной плотностью физических сшивок.

Действительно, существование структурно устойчивой системы коллоидных частиц было установлено для растворов высокомолекулярных ПЭО ( $M \sim 10^6$ ) при их исследовании методом спектров мутности. Коллоидные частицы появлялись уже при содержании полимеров  $\sim 1\%$  [8]. В соответствии с изложенным нельзя исключить, что хорошо известный эффект понижения вязкости водяных струй в трубах под влиянием небольших концентраций высокомолекулярных ПЭО связан с облегченным транспортом воды, захваченной сильно набухшими частицами геля, которые обладают лучшим скольжением по стенкам труб. Функционирование полимерных цепей ПЭО в водном растворе именно в виде гелевых частиц подтверждается кинетическими закономерностями оптических трансформаций с участием молекул и кластеров антрацена.

Как уже отмечалось, солюбилизация Ant-молекул в водном растворе ПЭО не соответствует ситуации с их пассивным распределением между водной фазой и диспергированными относительно крупными коллоидными мицеллярными агрегатами, предполагаемыми в модели айсберга. Действительно, эксперимент свидетельствует, что солюбилизация в присутствии ПЭО протекает качественно так же, как абсорбция Ant-молекул гидрофобными пленками полиэтилена и триацетата целлюлозы из водной Ant-суспензии. При этом образуются кластеры, которые растут до более или менее совершенных кристаллов. Увеличение концентрации Ant-молекул и их агрегация в кластеры в водном растворе ПЭО обусловлены свойствами молекулярно-цепной губки точно так же, как и в полимерных пленках. При этом существенно, что в повторных циклах нагревания (после охлаждения системы и увеличения в ней числа кластеров) солюбилизация Ant-молекул и их кластеризация протекают с более высокой скоростью.

Таким образом, жидкая система сохраняет память о протекавших в ней структурно-физических превращениях. Можно предположить, что данный эффект памяти обусловлен уменьшением энергии Гиббса полимерно-цепной сетки исходных гелевых частиц в результате реструктуризации под влиянием сорбируемых гидрофобных Ant-молекул. В результате вокруг Ant-молекул образуются индуцированные капсулы-нанопоры. Очевидно, что при этом сборка отдельной капсулы-нанопоры начинается с образования смешанного кластера, включающего в себя Ant-молекулу в близком контакте с одним сегментом макромолекулы внутри гидратной капсулы увеличенного размера. Вероятность появления таких смешанных кластеров значительно превосходит вероятность появления однородных Ant-кластеров в силу того, что концентрация цепных звеньев в водном растворе неизмеримо выше концентрации отдельных Ant-молекул. Появление смешанного



кластера индуцирует дальнейшую реструктуризацию геля, завершающуюся образованием полимерной капсулы вокруг Ant-молекулы.

Следует подчеркнуть, что замена гидратной капсулы на полимерную капсулу-нанопору термодинамически выгодна вследствие увеличения энтропии системы, обусловленного разрушением гидратных капсул, окружающих Ant-молекулы и цепные звенья макромолекул, и перемещением молекул воды из капсул в состояние, характерное для объемной водной фазы.

Каждая полимерная капсула-нанопора, возникающая в цепочечной сетке исходного гелевого агрегата, играет роль дополнительного узла сшивки для нескольких макромолекул. Образование такого узла стимулирует взаимное стягивание свободных отрезков разных цепей, сближает первоначально рыхло расположенные в воде цепные звенья и увеличивает вероятность формирования новых капсул-нанопор под влиянием Ant-молекул. В пользу такого механизма свидетельствует увеличение скорости солюбилизации Ant-молекул (рис. 4). Одновременно растет и скорость их объединения в кластеры и кристаллы, что обусловлено естественным стремлением коллоидной системы уменьшить суммарную площадь поверхности и, тем самым, понизить избыточный запас поверхностной энергии Гиббса.

Следует отметить, что на кинетических кривых рис. 4 не обнаруживается период автоускорения на начальных стадиях солюбилизации антрацена. Это можно объяснить тем, что экспериментально регистрируемый процесс является гетерогенным также и в макроскопическом отношении. Действительно, все его самопроизвольно протекающие стадии, от выхода Ant-молекул из исходных кристаллических частиц и их взаимодействия с водой до образования капсул-нанопор, содержащих Ant-молекулы и кластеры, реально осуществляются в тесной близости от поверхности исходных кристаллов, в узких слоях раствора ПЭО. Между тем, для регистрации оптической картины солюбилизации в данной работе использована традиционная методика спектрометрии, в которой необходимо перемешивать жидкость, чтобы обеспечить равномерное распределение ее компонентов по всему объему. При этом тонкие кинетические детали процесса остались замаскированными, и наблюдались только вполне очевидные результаты общего характера.

Увеличение стационарной концентрации солюбилизированных Ant-молекул с ростом молекулярной массы ПЭО (рис. 5) связано, по-видимому, с тем, что вероятность образования первичных гелевых агрегатов ПЭО растет при возрастании длины макромолекул, так как при этом повышается вероятность встречи звеньев разных цепей и соответственно вероятность образования межцеп-

ных ПЭО-кластеров. Повышению вероятности способствует гидратное капсулирование звеньев, увеличивающее жесткость полимерных цепей и размеры цепных клубков. Это подтверждается также экспериментальными результатами, согласно которым в водных растворах ПЭО цепные сегменты, состоящие из нескольких звеньев, существуют в конформации, характерной для кристаллов [9].

Таким образом, можно предположить, что капсулированные по гидрофобному типу полимерные цепи, стремясь распрямиться, принимают форму более объемистых клубков. Этот процесс увеличивает вероятность их взаимного пересечения и, тем самым, вероятность самосборки первичной гелевой губки, что при наличии в системе гидрофобных молекул (например, антрацена) приводит к увеличению скорости образования полимерных капсул-нанопор вместе с сопряженными актами реструктуризации геля, абсорбции гидрофобных молекул и их слияния в кластеры.

Сформулированный на основании данных рис. 1–5 механизм образования гелевых агрегатов согласуется с опубликованными в литературе экспериментальными данными по свойствам системы вода – ПЭО, и, более того, позволяет лучше понять некоторые известные особенности указанной системы. Отметим, к примеру, результаты калориметрического исследования, позволившие установить наличие специфических взаимодействий между высокомолекулярным ПЭО и водой [4], представляющей в этой системе в виде двух компонентов с аномальными свойствами. Один из них не кристаллизуется в условиях замораживания смесей. Его появление, по мнению авторов, обусловлено образованием вокруг макромолекул первичных гидратных слоев, в которых молекулы воды образуют водородные связи с полимерными цепями.

Второй аномальный компонент выявляется при содержании воды более 13%. Его отличает способность застекловываться при относительно невысоких скоростях понижения температуры. Образующееся стекло при нагревании сначала переходит в кристаллы льда, которые плавятся при дальнейшем нагревании. Экзотермические пики, связанные с кристаллизацией стеклообразной воды, и следующие за ними эндотермические пики, связанные с плавлением кристаллов льда, наблюдаются даже при большом содержании воды (до 99%). Структура второго компонента, по мнению авторов [4], соответствует вторичным гидратным слоям вокруг полимерных цепей. Примечательно, что его количество зависит от скорости охлаждения системы, а процесс плавления образовавшихся кристаллов льда наступает всегда при более низких температурах, чем в случае обычного льда.

Описанные свойства являются характеристическими для так называемых тиксотропно замерзающих гелей [19], которые формируются из органических цепных молекул в виде трехмерного остова, стабилизированного межцепными физическими узлами. Принадлежащие остову ячейки имеют такие размеры, которые препятствуют образованию больших кристаллов из включенной в них жидкости. Аномальное понижение температуры плавления кристаллов льда, связанное с их высокой степенью дисперсности, было изучено, в частности, на примере эластических гелей поливинилового спирта и полиакриловой кислоты.

Учитывая результаты [19], можно дать более адекватную структурную модель процессов, изученных в работе [4]. Так, стеклование воды, а также стадии кристаллизации стекла и плавления кристаллов льда, скорее всего, осуществляются не во “вторичном гидратном слое”, окружающем полимерные цепи, а в ячейках тиксотропно застывшего эластического геля. По-видимому, остов ПЭО-геля состоит из полимерных цепей, звенья которых взаимодействуют с водой по гидрофобному типу. При этом образующиеся гидратные капсулы теряют способность кристаллизоваться вследствие увеличения средней энергии водородных связей между молекулами воды в капсулах. Отметим также, что гидратные капсулы играют роль механических распорок, которые фиксируют полимерные цепи в состоянии более рыхлых клубков с повышенной степенью высокоэластического растяжения. В этом состоянии упруго растянутые цепи, стремясь сжаться, сдавливают гидратные капсулы и увеличивают в них степень упорядоченности молекул воды.

Изложенное выше согласуется с отрицательными значениями избыточных энтальпий и энтропий, характеризующих растворение кристаллических образцов высокомолекулярного ПЭО [20] (отрицательные значения указанных характеристик служат термодинамическими критериями реализации нижней критической температуры растворения – НКТР). В соответствии с рассматриваемой моделью, суммарное уменьшение энтропии связано, во-первых, с ориентацией молекул воды в структуре гидратных капсул, и, во-вторых, с эффектом увеличения размеров цепных клубков при одновременном запасании энергии высокоэластического растяжения. Итоговый энтропийный эффект такого структурирования превышает энтропию дезориентации цепных звеньев при разрушении кристаллической решетки ПЭО. В свою очередь, отрицательное значение суммарной энтальпии растворения обусловлено, по-видимому, более сильным взаимодействием молекул воды между собой в структуре гидратных капсул по сравнению со свободными молекулами жидкой фазы.

Обеспечивая баланс механических сил в супрамолекулярных цепочечно-губчатых агрегатах, гидратные капсулы навязывают цепным звеньям ПЭО свойства коллоидных частиц и, как ранее отмечалось, обладают способностью скользить относительно цепей. Одновременно с этим цепи ПЭО фиксируются в состоянии высокоэластического растяжения, и вся цепочечно-губчатая система снижает свою энтропию. Указанные свойства должны наделять губчатые агрегаты структурно-механической лабильностью, заставляя их чувствительно реагировать на изменение температуры, на воздействие внешних механических сил, а также на присутствие в воде молекул гидрофобных и гидрофильных соединений. Так, о наличии структурного отклика растворов ПЭО на присутствие примесей свидетельствуют рассмотренные нами результаты зондирования таких растворов с применением антрацена, а также флокулирующая активность ПЭО (что используется в технологии очистки воды от загрязнений [2]).

Влияние температуры показано в работе [20], в которой изучали закономерности рассеяния видимого света ( $\lambda = 546$  нм) на агрегатах макромолекул в водном растворе высокомолекулярного ПЭО ( $M_w = 1.4 \times 10^6$ , концентрация 0.88 г/дл). Температурная зависимость (при  $t > 20^\circ\text{C}$ ) избыточного светорассеяния на изученном разбавленном растворе выражается кривой с резким максимумом при температуре фазового расслоения ( $t_{\text{фр}} \approx 110^\circ\text{C}$ ). При  $t > t_{\text{фр}}$  наблюдается резкий спад светорассеяния, связанный с расслоением системы.

Положение НКТР водных растворов ПЭО зависит от длины макромолекул и значительно снижается при их течении через капилляры. В частности, для тех растворов, которые в статических условиях имеют НКТР, равную  $106^\circ\text{C}$ , в ламинарной струе в капилляре НКТР равна  $66^\circ\text{C}$  [21]. Данный эффект связан, по-видимому, с деформированием цепочечно-губчатых агрегатов под влиянием сдвиговых напряжений, существующих между слоями потока. Под влиянием такой деформации происходит выскальзывание упруго растянутых цепей из капсулирующих гидратных чехлов, цепи сжимаются в состоянии с новым структурно-механическим балансом (“коллапс сетки”) и образуются более плотные губчатые агрегаты в сочетании с синерезисом некоторой доли воды.

На структурно-механическую лабильность гелевых агрегатов ПЭО указывают также результаты работы [22]. В ней с применением ротационного вискозиметра был установлен экстремальный характер изменения вязкости растворов высокомолекулярного ПЭО в смесях воды с изопропиловым спиртом. Используя навески полимера 1.0–1.5 г в  $100\text{ см}^3$  смесей переменного состава, автор установил, что в отсутствие изопропанола вязкость раствора составляет 1200 сП, но



при 50% она равна 3750 сП. Увеличение содержания спирта от 50 до 90% вызывает снижение вязкости до 2000 сП.

Данный эффект можно объяснить в рамках модели гелевой структуры, образованной за счет гидрофобных взаимодействий, следующим образом. В смесях, содержащих до 50% изопропанола, ячейки геля заполняются жидкой смесью при сохранении гидратных капсул вокруг цепных звеньев. Сохранение капсул обеспечивает в этой концентрационной области рост набухания гелевых частиц при увеличении содержания спирта и соответственно рост вязкости растворов. Дальнейшая замена воды в ячейках геля на изопропанол стимулирует разрушение гидратных капсул, являющихся механическими фиксаторами состояния упругого растяжения полимерных цепей. Прогрессирующее разрушение этих капсул приводит к сжатию гелевых частиц в объеме, снижению степени их набухания и соответственно снижению вязкости раствора.

Таким образом, применение антрацена в качестве оптического зонда позволяет представить механизм формирования в водной среде гелевых агрегатов из макромолекул полиэтиленоксида, а также механизм реструктуризации этих агрегатов в уплотненную губку. Можно предположить, что такая губка сходна по своему строению с молекулярно-цепной губкой, во многом определяющей свойства блочных некристаллических полимеров [23].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиева И.Н.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 494.
2. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Ленинград: Химия, 1987.
3. *Баран А.А., Соломенцева И.М., Манк В.В., Курченко О.Д.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 363.
4. *Багацкий Н.А., Свинцицкий Н.И., Пасько С.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 8. С. 1658.
5. *Okubo T., Ise N.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 5. P.1488.
6. *Okubo T., Chen Sh.-X., Ise N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 2. P. 397.
7. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987.
8. *Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солоница Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 10. С. 1076.
9. *Liu K.J., Parsons J.L.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 5. P. 529.
10. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л.; М.: Гос. науч.-тех. издат. хим. лит., 1951.
11. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
12. *Mikheev Yu.A., Guseva L.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. P. S460.
13. *Chandross E.A., Ferguson J., McRae E.G.* // J. Chem. Phys. V. 45. № 10. P. 3546.
14. *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 57.
15. *Тагер А.А., Адамова Л.В.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 618.
16. *Намиот А.Ю.* // Там же. 1981. Т. 50. № 2. С. 225.
17. *Егоров Ю.П., Мойся Е.Г., Арьев И.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. № 6. С. 772.
18. *Корсунский В.И., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 587.
19. *Weiss A., Frank R.* // Kolloid. Z. 1961. V. 176. H. 2. S. 102.
20. *Тагер А.А., Вишивков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 17А. № 1. С. 9.
21. *Вишивков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д.* // Там же. 1978. Т. 20Б. № 8. С. 603.
22. *McGary C.W., (Jr.)* // J. Polym. Sci. 1960. V. 46. № 147. P. 51.
23. *Yu. A. Mikheev and G.E. Zaikov.* The Concept of Micellar-Sponge Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Utrecht (The Netherlands); Boston: Brill Academic Publishers/VSP, 2004.

УДК 536.75

## ОНСАГЕРОВСКАЯ СИММЕТРИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С БЫСТРЫМИ И МЕДЛЕННЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

© 2005 г. В. И. Ролдугин

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: roldugin@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 01.04.2004 г.

Исследована проблема сохранения онсагеровской симметрии при исключении быстрых переменных. Показано, что установленное ранее нарушение онсагеровской симметрии при формальном исключении быстрых переменных связано с некорректной записью феноменологических уравнений. Установлено, что при корректной записи производства энтропии и феноменологических уравнений, из которых исключены быстрые переменные, соотношения Онсагера сохраняются, при этом появляются дополнительные термодинамические потоки, обеспечивающие сохранение онсагеровской симметрии. Обсуждена связь между общим формализмом и методом Чепмена–Энскога кинетической теории газов.

В работах [1–3] методами неравновесной термодинамики была исследована система с двумя существенно различающимися временами релаксации термодинамических переменных. В рамках достаточно строгого анализа было показано, что при исключении из феноменологических уравнений быстрых переменных соотношения симметрии Онсагера между кинетическими коэффициентами нарушаются. “Дефект”, определяющий различие перекрестных кинетических коэффициентов, пропорционален отношению быстрого и медленного времен релаксации. Этот “дефект” появляется как следствие временного “скачка” на начальном этапе релаксации системы, который не может быть описан при использовании только медленных переменных.

Указанная причина потери онсагеровской симметрии аналогична рассмотренной в работе [4], где обсуждалось нарушение соотношений симметрии при переходе к высшим приближениям теории Чепмена–Энскога. Напомним, что в классической монографии [5] при рассмотрении пределов применимости неравновесной термодинамики высшие приближения теории Чепмена–Энскога полагались уже выходящими за эти пределы. Вместе с тем, в [6–10] было показано, что онсагеровская симметрия выполняется и в высших приближениях теории Чепмена–Энскога. При этом, однако, рассматривалось квазистационарное приближение, когда феноменологические уравнения не содержат временных переменных.

В данной работе мы реализуем процедуру, позволяющую восстановить онсагеровскую симметрию, нарушенную исключением быстрых переменных. При этом рассматриваются именно динамические уравнения неравновесной термодинамики,

содержащие временные производные термодинамических параметров. Сначала мы рассмотрим общий формализм, а затем с этих позиций проанализируем схему Чепмена–Энскога, которая, как показано в [11], представляет собой процедуру исключения быстрых переменных.

### ОБЩИЙ ФОРМАЛИЗМ

Будем описывать неравновесное состояние термодинамической системы набором переменных  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ . При слабом отклонении системы от равновесия изменение энтропии  $\Delta S$  задается [5] квадратичной формой

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  – положительно определенная симметричная матрица и мы ввели вектор

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}. \quad (2)$$

При слабом отклонении системы от равновесия релаксация термодинамических переменных описывается [5] линейным уравнением

$$\dot{\mathbf{a}}(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{a}(t). \quad (3)$$

Введем сопряженный  $\mathbf{a}$  вектор  $\mathbf{b}$  через соотношение

$$\mathbf{b} = -\partial \Delta S / \partial \mathbf{a} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}, \quad (4)$$

тогда уравнение (3) принимает вид

$$\dot{\mathbf{a}}(t) = \mathbf{L} \cdot \mathbf{b}(t), \quad (5)$$

где

$$\mathbf{L} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{g}^{-1}, \quad (6)$$

причем, как показано Онсагером, матрица  $\mathbf{L}$  должна быть симметричной:

$$\mathbf{L}^T = \mathbf{L}, \quad (7)$$

где символ  $T$  означает транспонированную матрицу.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда вектор  $\mathbf{a}$  состоит из медленных переменных  $x_i$  и быстрых переменных  $y_i$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix},$$

так что уравнения релаксации имеют следующую структуру:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{x}(t) \\ \mathbf{y}(t) \end{pmatrix} &= -\mathbf{M}(\varepsilon) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{x}(t) \\ \mathbf{y}(t) \end{pmatrix} = \\ &= -\left\{ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{F} \end{pmatrix} + \varepsilon \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} \end{pmatrix} \right\} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{x}(t) \\ \mathbf{y}(t) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\varepsilon$  – малый параметр, а матрицы  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{F}$  имеют один порядок величины.

Не нарушая общности изложения, примем, что матрица  $\mathbf{g}$  имеет структуру

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{g}_{xx} & 0 \\ 0 & \mathbf{g}_{yy} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где  $\mathbf{g}_{xx}$  и  $\mathbf{g}_{yy}$  – симметричные матрицы.

Поскольку для полной системы (8) соотношения Онсагера выполняются, то должны выполняться следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{g}_{xx}^{-1} &= [\mathbf{A}\mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T, \\ \mathbf{B}\mathbf{g}_{yy}^{-1} &= [\mathbf{C}\mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T, \\ (\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})\mathbf{g}_{yy}^{-1} &= [(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})\mathbf{g}_{yy}^{-1}]^T. \end{aligned} \quad (10)$$

Формальное решение уравнений (8) относительно  $\mathbf{y}(t)$  и исключение этих переменных из уравнений для  $\mathbf{x}(t)$  показывает (см. ниже), что с точностью до  $\varepsilon^3$  уравнение для медленной переменной принимает вид

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = -\mathbf{M}_{\text{red}}\mathbf{x}(t), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{red}} &= \varepsilon\mathbf{A} - \varepsilon^2\mathbf{B}(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}\mathbf{C} - \\ &- \varepsilon^3\mathbf{B}\mathbf{F}^{-2}\mathbf{C}\mathbf{A} + O(\varepsilon^4). \end{aligned} \quad (12)$$

Проверим выполнимость соотношений симметрии. В первом приближении онсагеровская симметрия, очевидно, имеет место (см. соотношения (10))

$$\mathbf{A}\mathbf{g}_{xx}^{-1} = [\mathbf{A}\mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T. \quad (13)$$

Покажем, что соотношения симметрии выполняются и во втором приближении (объяснение выполнимости условий симметрии во втором приближении дано ниже). Действительно, из соотношений (10) находим

$$\begin{aligned} [\mathbf{B}(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}\mathbf{C}\mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T &= [\mathbf{C}\mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T [(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}]^T \mathbf{B}^T = \\ &= \mathbf{B}\mathbf{g}_{yy}^{-1} [(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}]^T \mathbf{g}_{yy}^T \mathbf{C}\mathbf{g}_{xx}^{-1} = \mathbf{B}(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}\mathbf{C}\mathbf{g}_{xx}^{-1}, \end{aligned} \quad (14)$$

т.е. симметрия имеет место.

Как показано в [1–3], в более высоком приближении соотношения симметрии не выполняются. Это можно проверить с помощью достаточно простых преобразований, которые мы повторять не будем, а перейдем к процедуре восстановления симметрии.

Покажем, что “потеря” симметрии обусловлена тем, что при исключении быстрых переменных не принималось во внимание следующее важное обстоятельство: термодинамически неравновесное состояние системы в этом случае определяется не только переменными  $\mathbf{x}(t)$ , но и их производными по времени.

Вернемся к системе (8) и выразим  $\mathbf{y}(t)$  через  $\mathbf{x}(t)$ , т.е. разрешим относительно  $\mathbf{y}(t)$  второе уравнение (8):

$$\mathbf{y}(t) = -e^{-(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})t} \int_{-\infty}^t e^{(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})t'} \varepsilon\mathbf{C}\mathbf{x}(t') dt', \quad (15)$$

при этом начальное значение  $\mathbf{y}(t)$  нас не интересует (мы положили его равным нулю), так как его введение не играет никакой роли в дальнейших рассуждениях.

Можно представить  $\mathbf{y}(t)$  в виде бесконечного ряда, проинтегрировав по частям в правой части уравнения (15):

$$\begin{aligned} \mathbf{y}(t) &= -(\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-1}\varepsilon\mathbf{C}\mathbf{x} + \\ &+ (\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-2}\varepsilon\mathbf{C}\dot{\mathbf{x}} - (\mathbf{F} + \varepsilon\mathbf{D})^{-3}\varepsilon\mathbf{C}\ddot{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, уравнения релаксации принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= -\varepsilon A x(t) - \varepsilon B y(t), \\ y(t) &= -(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x + \\ &+ (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x} - (F + \varepsilon D)^{-3} \varepsilon C \ddot{x} + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Заметим, что если удерживается первое слагаемое разложения  $y(t)$ , то онсагеровская симметрия, как было показано выше, сохраняется, а при удержании второго слагаемого уже имеет место ее нарушение. Важно отметить, что в первом случае  $y(t)$  выражается только через  $x(t)$ , а втором – уже и через  $\dot{x}(t)$ . Таким образом, симметрия нарушается, когда неравновесное термодинамическое состояние характеризуется не только переменной  $x(t)$ , но и  $\dot{x}(t)$ .

Покажем, что если ввести новую термодинамическую переменную, то соотношения симметрии будут иметь место и в высших приближениях. Здесь мы воспользуемся тем фактом, что, как показано в [5], можно использовать в качестве новых переменных различные линейные комбинации термодинамических потоков и сил без нарушения соотношений Онсагера. Имеем с точностью до  $\varepsilon^3$ :

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\frac{1}{2} \mathbf{x} \mathbf{g}_{xx} \mathbf{x} - \\ &-\frac{1}{2} [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}] \times \\ &\times \mathbf{g}_{yy} [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}]. \end{aligned} \quad (18)$$

Производство энтропии выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{S} &= -\frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}} \mathbf{g}_{xx} \mathbf{x} - \\ &-\frac{1}{2} [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C \dot{x} - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \ddot{x}] \times \\ &\times \mathbf{g}_{yy} [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Основываясь на производстве энтропии (19), можно записать феноменологические уравнения неравновесной термодинамики в виде

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -\varepsilon A x - \varepsilon B [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}], \\ [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C \dot{x} - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \ddot{x}] &= \\ &= -\varepsilon C x - (F + \varepsilon D) [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}]. \end{aligned} \quad (20)$$

Новая термодинамическая переменная – это

$$(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}, \quad (21)$$

“сопряженная” термодинамическая переменная выглядит так

$$\mathbf{g}_{yy} [(F + \varepsilon D)^{-1} \varepsilon C x - (F + \varepsilon D)^{-2} \varepsilon C \dot{x}], \quad (22)$$

а соотношения симметрии принимают вид

$$\mathbf{B} \mathbf{g}_{yy}^{-1} = [\mathbf{C} \mathbf{g}_{xx}^{-1}]^T, \quad (23)$$

и они, очевидно, выполняются, поскольку совпадают с соотношениями (10).

Таким образом, соотношения симметрии не нарушаются, если в качестве новых термодинамических переменных используются не только переменные  $x(t)$ , но и их комбинации с  $\dot{x}(t)$ . Легко видеть, что соотношения симметрии будут выполняться и в более высоких приближениях, если в этом случае в качестве термодинамических переменных используются комбинации  $x(t)$  с их производными соответствующего порядка.

## УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА И МЕТОД ЧЕПМЕНА–ЭНСКОГА

Применим теперь развитый выше формализм к конкретному случаю – решению кинетического уравнения Больцмана методом Чепмена–Энскога [12]. Для описания неравновесного состояния газа будем использовать функцию распределения молекул газа по скоростям

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{v}) [1 + \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)], \quad (24)$$

где  $f_0(\mathbf{v})$  – абсолютное максвелловское распределение,  $\mathbf{v}$  – скорости молекул,  $\mathbf{r}$  – пространственная координата,  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  – поправка к максвелловскому распределению. Поправка  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  удовлетворяет линеаризованному уравнению Больцмана [12] (мы рассматриваем случай отсутствия внешних сил):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} = \int f_0 K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \varphi(\mathbf{v}') d\mathbf{v}', \quad (25)$$

где оператор столкновений  $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$  является симметричным по отношению к переменным  $\mathbf{v}, \mathbf{v}'$ .

Энтропия неравновесной системы определяется выражением [5, 12]

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \iint f_0 \varphi^2(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (26)$$

Следуя [6, 7], будем рассматривать  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  как обобщенную термодинамическую переменную, тогда сопряженная ей величина такова

$$-\delta \Delta S / \delta \varphi = f_0 \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (27)$$

Производство энтропии, очевидно, имеет вид

$$\Delta \dot{S} = -\iint f_0 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (28)$$

Феноменологическое уравнение, полученное на основе производства энтропии (28), выглядит достаточно просто:

$$\partial\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)/\partial t = \Lambda(f_0\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)), \quad (29)$$

где кинетический коэффициент  $\Lambda$  – оператор вида

$$\Lambda = -\iint \left\{ \frac{1}{[f_0(\mathbf{v})f_0(\mathbf{v}')]^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}') \right\} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' + \iint K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{v}'. \quad (30)$$

Здесь  $\delta(\mathbf{r})$  – дельта-функция Дирака, и соотношения симметрии Онсагера для оператора  $\Lambda$ , очевидно, имеют место, т.е.  $\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}') = \Lambda(\mathbf{r}', \mathbf{v}'; \mathbf{r}, \mathbf{v})$ . Феноменологическое уравнение (29), полученное методами неравновесной термодинамики, как нетрудно видеть, совпадает с кинетическим уравнением Больцмана (25).

Осуществим чепмен-энскоговское разложение в производстве энтропии

$$\Delta\dot{S} = -\iint f_0 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (31)$$

В соответствии со схемой Чепмена–Энскога [12], в ряд по малому параметру разлагается не только функция распределения, но и производная по времени:

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \varepsilon\varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \\ &+ \varepsilon^2\varphi_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \dots, \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial_0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial_1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

Для  $\varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  имеем следующее представление [12]:

$$\varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sum_{l=1}^5 a_l^{(0)}(\mathbf{r}, t) \Phi_l(\mathbf{v}), \quad (33)$$

где  $\Phi_l(\mathbf{v})$  – собственные функции оператора столкновений (отвечающие нулевому собственному значению при  $l = 1 \dots 5$ ). Для остальных функций  $\varphi_n$  имеем аналогично

$$\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} a_l^{(n)}(\mathbf{r}, t) \Phi_l(\mathbf{v}), \quad (34)$$

при этом, согласно схеме Чепмена–Энскога, принимается

$$a_l^{(n)} = 0 \text{ для } l = 1 \dots 5 \text{ и } n > 0. \quad (35)$$

Коэффициенты разложения  $\varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  связаны с отклонениями от равновесия плотности  $\Delta n$  и температуры  $\Delta T$  газа и его скоростью  $\mathbf{u}$  соотношениями

$$a_1^{(0)} = \frac{1}{n_0} \Delta n(\mathbf{r}, t), \quad a_\alpha^{(0)} = \left( \frac{m}{kT_0} \right)^{1/2} u_\alpha, \quad (36)$$

$$a_5^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{T_0} \Delta T(\mathbf{r}, t),$$

где  $n_0$  и  $T_0$  – равновесные плотность и температура газа, поэтому условие (36) означает, что высшие поправки  $\varphi_n$  не вносят вклада в плотность, скорость и температуру.

Подставим теперь разложение (32) в выражение для производства энтропии

$$\begin{aligned} \Delta\dot{S} &= -\iint (\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots) \times \\ &\times \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial_1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots \right) \times \\ &\times (\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots) f_0 d\mathbf{v} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (37)$$

и объединим члены при одинаковых степенях  $\varepsilon$ :

$$\begin{aligned} \Delta\dot{S} &= -\iint f_0 \left\{ \varphi_0 \frac{\partial_0 \varphi_0}{\partial t} + \right. \\ &+ \varepsilon \left( \varphi_1 \frac{\partial_0 \varphi_0}{\partial t} + \varphi_0 \frac{\partial_1 \varphi_0}{\partial t} \varphi_0 + \frac{\partial_0 \varphi_1}{\partial t} \right) + \\ &+ \varepsilon^2 \left[ \varphi_2 \frac{\partial_0 \varphi_0}{\partial t} + \varphi_1 \left( \frac{\partial_0 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_0}{\partial t} \right) + \right. \\ &\left. + \varphi_0 \left( \frac{\partial_0 \varphi_2}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_2 \varphi_0}{\partial t} \right) \right] + \dots \left. \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (38)$$

Имеются два варианта получить феноменологические уравнения неравновесной термодинамики из производств энтропии (37) и (38). Используя производство энтропии (37), мы можем взять в качестве термодинамических сил выражения  $(\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots)f_0$ , а в качестве термодинамических потоков комбинации  $(\partial_0/\partial t + \varepsilon\partial_1/\partial t + \varepsilon^2\partial_2/\partial t + \dots)(\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots)$ . Тогда феноменологические уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} &(\partial_0/\partial t + \varepsilon\partial_1/\partial t + \varepsilon^2\partial_2/\partial t + \dots) \times \\ &\times (\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots) = \Lambda(\varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots), \end{aligned} \quad (39)$$

где оператор  $\Lambda$  совпадает с приведенным в (30), но с учетом введенного малого параметра  $\varepsilon$ , его слагаемые имеют разный порядок величины (в безразмерном виде), который может быть отражен следующим образом:

$$\Lambda = - \iint \left\{ \frac{1}{[f_0(\mathbf{v})f_0(\mathbf{v}')]^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}') \right\} d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' + \iint K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{v}' \longleftrightarrow \hat{L} + \frac{1}{\varepsilon} \hat{K}. \quad (40)$$

Симметрия кинетических коэффициентов, естественно, в соотношении (39) выполняется.

Приравнивая в (39) члены при одинаковых степенях  $\varepsilon$ , получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) &= 0, \\ \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_0 &= \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \\ \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_1 + \frac{\partial_1}{\partial t} \varphi_0 &= \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_2 + \frac{\partial_1}{\partial t} \varphi_1 + \frac{\partial_2}{\partial t} \varphi_0 &= \\ = \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_3(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \end{aligned}$$

которая соответствует возникающей в теории Чепмена–Энскога [12].

Посмотрим, что мы получим, если ограничимся конечным числом членов в приведенных выше разложениях. Именно, рассмотрим приближение второго порядка. Производство энтропии принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta \dot{S} &= - \iint (\varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2) \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial_1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial_2}{\partial t} \right) \times \\ &\times (\varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2) f_0 d\mathbf{v} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (42)$$

Феноменологическое уравнение выглядит так

$$\begin{aligned} (\partial_0/\partial t + \varepsilon \partial_1/\partial t + \varepsilon^2 \partial_2/\partial t) \times \\ \times (\varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2) = \Lambda(\varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2). \end{aligned} \quad (43)$$

Используя явный вид оператора  $\Lambda$  и приравнивая члены одинакового порядка, получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) &= 0, \\ \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_0 &= \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \\ \left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_1 + \frac{\partial_1}{\partial t} \varphi_0 &= \int d\mathbf{v}' K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0 \varphi_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \end{aligned} \quad (44)$$

$$\left( \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \varphi_2 + \frac{\partial_1}{\partial t} \varphi_1 + \frac{\partial_2}{\partial t} \varphi_0 = 0.$$

Онсагеровская симметрия в данном случае выполняется, поскольку симметричен оператор  $\Lambda$ . Однако возникает проблема с корректностью уравнений (44). Действительно, последнее уравнение (44) является, очевидно, неполным, и корректными следует считать лишь уравнения до первого порядка включительно. Это связано с видом оператора  $\Lambda$ , который на один порядок понижает точность уравнений.

Обсудим теперь феноменологические уравнения, получаемые на основе производства энтропии (38). Здесь также для получения корректных уравнений заданного порядка следует удерживать слагаемое, превышающие по порядку величины на единицу заданную точность. Причина – та же – специфическая структура оператора  $\Lambda$ .

При построении феноменологических уравнений мы можем последовательно рассматривать производства энтропии все более высокого порядка и получать соответствующие феноменологические уравнения. Однако у этого подхода есть интересная особенность. Мы можем получить эту цепочку уравнений от нулевого до  $n$ -го порядка, рассмотрев только вклад в производство энтропии порядка  $\varepsilon^n$ . Так, для вклада второго порядка имеем

$$\begin{aligned} \Delta \dot{S} &= -\varepsilon^2 \iint f_0 \left\{ \left[ \varphi_2 \frac{\partial_0 \varphi_0}{\partial t} + \varphi_1 \left( \frac{\partial_0 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_0}{\partial t} \right) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \varphi_0 \left( \frac{\partial_0 \varphi_2}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_2 \varphi_0}{\partial t} \right) \right] \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (45)$$

Выбирая в качестве термодинамических потоков комбинации

$$\frac{\partial_0 \varphi_0}{\partial t}, \quad \left( \frac{\partial_0 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_0}{\partial t} \right), \quad \left( \frac{\partial_0 \varphi_2}{\partial t} + \frac{\partial_1 \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial_2 \varphi_0}{\partial t} \right), \quad (46)$$

а в качестве термодинамических сил величины  $f_0\Phi_0, f_0\Phi_1, f_0\Phi_2$ , получаем систему феноменологических уравнений

$$\begin{aligned} \partial_0\Phi_0/\partial t &= \Lambda_{00}f_0\Phi_2 + \Lambda_{01}f_0\Phi_1 + \Lambda_{02}f_0\Phi_0, \\ (\partial_0\Phi_1/\partial t + \partial_1\Phi_0/\partial t) &= \\ &= \Lambda_{10}f_0\Phi_2 + \Lambda_{11}f_0\Phi_1 + \Lambda_{12}f_0\Phi_0, \\ (\partial_0\Phi_2/\partial t + \partial_1\Phi_1/\partial t + \partial_2\Phi_0/\partial t) &= \\ &= \Lambda_{20}f_0\Phi_2 + \Lambda_{21}f_0\Phi_1 + \Lambda_{22}f_0\Phi_0. \end{aligned} \quad (47)$$

Легко видеть, что система уравнений (47) воспроизводит цепочку уравнений, соответствующих последовательным приближениям теории Чепмена–Энскога, причем воспроизводится вся цепочка сразу. Коэффициенты находятся из кинетического уравнения и, очевидно, равны

$$\begin{aligned} \Lambda_{00} &= 0, \quad \Lambda_{01} = \int K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')d\mathbf{v}' = \Lambda_{10}, \\ \Lambda_{11} &= -\mathbf{v}\partial/\partial\mathbf{r}, \quad \Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 0, \\ \Lambda_{02} &= \Lambda_{20} = -\mathbf{v}\partial/\partial\mathbf{r}, \quad \Lambda_{22} = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Обращает на себя внимание несколько иной вид соотношений симметрии, возникающих при данном способе построения феноменологических уравнений. Соотношения симметрии выполняются между кинетическими коэффициентами, входящими в уравнения разного порядка. Отметим снова, что здесь мы получили уравнения, корректные лишь в первом порядке, т.е. точность феноменологических уравнений на порядок ниже точности расчета производства энтропии. Нетрудно получить систему феноменологических уравнений в произвольном порядке по  $\varepsilon$  и убедиться в справедливости соотношений симметрии Онсагера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ показал, что при переходе от полной системы динамических уравнений к уравнениям для медленных переменных потери онсагеровской симметрии в действительности не происходит. Просто следует учесть, что уравнения для медленных переменных в этом случае составляют лишь часть феноменологических уравнений неравновесной термодинамики. Введение дополнительных уравнений “восстанавливает” онсагеровскую симметрию. Вид дополнительных уравнений определяется структурой производства энтропии и способом их построения. При этом характер онсагеровских перекрестных соотношений может существенным образом изменяться.

Мы рассмотрели ситуацию, когда в качестве термодинамических переменных выступают поправки  $\varphi_n$ . Можно, однако, перейти к новым переменным – коэффициентам  $a_i^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ , входящим в разложения (34). Для них также можно реализовать схему исключения быстрых переменных (при этом медленными переменными являются коэффициенты при функциях, отвечающих нулевому собственному значению оператора столкновений). И в этом случае происходит формальная потеря онсагеровской симметрии, которая также может быть восстановлена введением дополнительных уравнений. Мы не будем обсуждать эту схему здесь, поскольку она не вносит принципиальных изменений в полученные результаты, но требует достаточно громоздких выкладок. Укажем лишь, что некоторые аспекты, связанные с потерей и восстановлением онсагеровской симметрии при решении системы уравнений для коэффициентов  $a_i^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ , обсуждались в работе [13]. Более глубокий анализ онсагеровской симметрии в уравнениях для коэффициентов  $a_i^{(n)}(\mathbf{r}, t)$  достоин отдельной публикации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geigenmüller U., Titulaer U.M., Felderhof B.U. // Physica A. 1983. V. 119. P. 53.
2. Geigenmüller U., Felderhof B.U., Titulaer U.M. // Ibid. 1983. V. 120. P. 635.
3. Hubner G.F., Titulaer U.M. // J. Stat. Phys. 1987. V. 49. P.331.
4. McLennan J.A. // Phys. Rev. 1974. V. 10. P.1272.
5. de Groot C., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
6. Ролдугин В.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 606.
7. Roldughin V.I. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1984. V. 9. P.71.
8. Kušcer I. // Physica A. 1985. V. 133. P. 397.
9. Жданов В.М., Ролдугин В.И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1998. Т. 113. С. 2081.
10. Жданов В.М., Ролдугин В.И. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 407.
11. van Kampen N.G. // J. Stat. Phys. 1987. V. 46. P. 709.
12. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
13. Жданов В.М., Ролдугин В.И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 2002. Т. 122. С. 789.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192:536.7

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ *n*-ОКИЛКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ  
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ  
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА: КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ**

© 2005 г. Дурга Прасад Оджха, В. Г. К. М. Писипати

*Центр исследования жидких кристаллов и образования, физический факультет,*

*Университет Нагарджуны, Индия*

*E-mail: durga\_ojha@hotmail.com*

Поступила в редакцию 09.01.2004 г.

Проведен компьютерный анализ структурирования *n*-октилкоричной кислоты с применением методов квантовой механики и с учетом межмолекулярных сил взаимодействия. Проведена оценка атомных зарядов и дипольных моментов на каждом атомном центре методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием с учетом всех валентных электронов (ППДП-2). Для оценки энергии взаимодействий на больших расстояниях использована модифицированная теория возмущений Релея–Шредингера совместно с методом разложения по мультиполям, а для сил, действующих на коротких расстояниях, принята потенциальная функция, состоящая из шести экспонент. Рассчитанные таким образом величины полной энергии взаимодействия использованы для расчета вероятности каждой конфигурации в среде диэлектрика (в бензоле, т.е. в не взаимодействующем и немезогенном растворителе). Расчеты проведены для комнатной температуры (300 К), температуры нематического изотропного перехода (445 К) и для более высокой температуры (500 К) с использованием формулы Максвелла–Больцмана. Подвижность различных конфигураций исследована в терминах изменений вероятности, вызванных небольшими отклонениями от наиболее вероятной конфигурации. Рассмотрены возможные геометрические конфигурации, образованные парой молекул при различных типах взаимодействий. Установлено, что в среде диэлектрика энергия перераспределяется, и имеет место заметный рост вероятности взаимодействия, хотя порядок предпочтительности молекулярных конфигураций остается неизменным. Таким образом дано теоретическое подтверждение результатам эксперимента.

Жидкие кристаллы находят широкое применение в современных технологиях производства дисплеев, экранов телевидения, а также материалов, используемых в нелинейной оптике. Значительные усилия в области исследования жидких кристаллов были сосредоточены, главным образом, на изучении фазовых переходов, включающих формирование как одномерной, так и двумерной структуры [1, 2]. Фазовые переходы в жидких кристаллах часто сопровождаются интересными изменениями свойств. В зависимости от природы жидких кристаллов и интересующих свойств изучение фазовых переходов проводят с использованием ряда технических приемов и методов исследования. Такие исследования не только представляют академический интерес с точки зрения понимания структурных и механических аспектов фазовых переходов, но могут иметь и технологическое значение [3–5].

Правильное понимание поведения жидких кристаллов требует адекватной теоретической основы как для новых разработок, так и для учета необычных свойств этих материалов. Жидкокристаллические материалы известны своими аномальными физическими свойствами вблизи фазо-

вого перехода, а также способностью поддерживать ориентационный порядок в мезофазе. Фазовые переходы жидких кристаллов в первую очередь определяются межмолекулярными взаимодействиями, боковыми, в плоскости и на концах молекулярных пар. Эти межмолекулярные взаимодействия определяют физические свойства жидких кристаллов, а также тип физического и физико-химического процесса, протекающего в них [6]. Компьютерное моделирование жидких кристаллов, проведенное на строгой теоретической основе, играет все возрастающую роль при установлении эмпирической связи структура – свойства [7–9].

Роль сил межмолекулярного взаимодействия в процессах мезоморфного поведения привлекает внимание ряда исследователей [6, 10, 11], использующих теорию возмущений Релея–Шредингера. Эти исследования были направлены на проведение компьютерного расчета энергии взаимодействий между парой молекул, что позволяло изучить, как изменяется энергия взаимодействия в зависимости от угла и расстояния между двумя молекулами. Но попытки авторов были направлены на описание упорядоченных рядов молекул,



или, в лучшем случае, на поиск корреляции между минимумом энергии и наблюдаемой кристаллической структурой. Было отмечено, что величина энергии взаимодействия для пары мезогенов указывает на преимущество определенной конфигурации по сравнению с другими в зависимости от значений энергии, однако эти характеристики непосредственно количественно не связаны друг с другом. Чтобы получить количественную меру преимущественного образования той или иной конфигурации, авторами была проведена оценка относительной вероятности возникновения каждой конфигурации. Так как мезогенные свойства связаны с процессами молекулярной агрегации специфическим образом, расчеты вероятности, основанные на результатах по распределению энергии, обеспечат информацией, касающейся образования наиболее вероятных молекулярных агрегатов.

В настоящей работе мы приводим полные данные по характерным свойствам *n*-октилкоричной кислоты (8OCAC) в среде диэлектрика (т.е. невзаимодействующего и немезогенного растворителя – бензола, среднее значение диэлектрической постоянной которого считают равным 2.25 в пределах всего температурного интервала) для молекулярной пары с расстоянием 6 Å для стэкинг-взаимодействий и расстоянием 8 Å для плоскостных взаимодействий. Аналогичным образом расстояние в 22 Å было выбрано для описания терминальных взаимодействий. Далее, вместо поиска точной конфигурации, соответствующей минимуму энергии, была сделана попытка выяснить наиболее характерное поведение молекул, окружающих фиксированную молекулу в определенной системе отсчета. Определение термодинамических параметров обнаружило, что молекулы 8OCAC характеризуются нематическим изотропным переходом при 445 K [12].

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Геометрия молекулы 8OCAC была ранее представлена на основе опубликованных кристаллографических данных по стандартным величинам длин связей и углов между связями [12]. У всех молекул углеводородная цепь характеризуется вытянутой *транс*-конформацией всех звеньев. В кристалле за счет водородных связей молекулы образуют плоские димеры. Димеры организованы в параллельные ряды молекул, обращенных друг к другу концевыми группами. Подобная боковая упаковка пар димеров обнаруживается в каждой кристаллической структуре, что приводит к благоприятным взаимным расположением соседних ароматических ядер [12]. В зависимости от изучаемого свойства вещества в работе использовали следующие методики.

*Расчет эффективных атомных зарядов и дипольных моментов.* Чтобы определить энергию

**Таблица 1.** Компоненты дипольного момента для молекулы 8OCAC

Вклад	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
<i>I</i>	-0.42	1.14	-0.06
<i>sp</i>	-1.44	0.28	0.02
<i>pd</i>	0.00	0.00	0.00

Обозначения: *I* – Вклад в компоненты дипольных моментов, обусловленный электронными плотностями, *sp* и *pd* – вклады, обусловленные *sp*- и *pd*-гибридизацией соответственно.

взаимодействия двух молекул, необходимо методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием рассчитать результирующие заряды атомов и дипольные моменты с учетом всех валентных электронов (ППДП/2). В данном случае для расчета зарядов на атомах и дипольного момента на каждом атомном центре молекулы использовали метод ППДП/2 [13]. Использовали модифицированную версию программы QCPE No. 142, которая представляет собой расширенную версию оригинальной программы QCPE No. 141 для третьего периода элементов периодической таблицы. Программа написана на языке FORTRAN IV.

*Расчет энергий взаимодействия при различных конфигурациях.* Для расчета энергии взаимодействия между парой молекул использовали упрощенную формулу, позволяющую рассчитать энергию для определенной конфигурации. С этой целью после внесения некоторых изменений была использована компьютерная программа INTER, впервые разработанная П. Клавери, а позднее модифицированная в группе химической физики Института фундаментальных исследований (Бомбей, Индия) Говилем и соавторами. Согласно теории возмущений второго порядка, скорректированной для взаимодействий, осуществляющихся на промежуточных расстояниях [14], общая энергия парного взаимодействия молекул ( $U_{\text{pair}}$ ) представляется как сумма различных членов:

$$U_{\text{pair}} = U_{\text{el}} + U_{\text{pol}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}}$$

где  $U_{\text{el}}$ ,  $U_{\text{pol}}$ ,  $U_{\text{disp}}$  и  $U_{\text{rep}}$  – электростатическая, поляризованная, дисперсионная энергии и энергия отталкивания соответственно.

Электростатическая энергия может быть выражена как

$$U_{\text{el}} = U_{\text{QQ}} + U_{\text{QM}} + U_{\text{MM}} + \dots,$$

где  $U_{\text{QQ}}$ ,  $U_{\text{QM}}$  и  $U_{\text{MM}}$  – члены, соответствующие взаимодействию монополюль-монополюль, монополюль-диполь и диполь-диполь соответственно. Включение мультipoлей более высокого порядка не влияет существенно на энергию электростатического взаимодействия, и расчет, проводимый с учетом членов, включающих диполь-дипольные взаимодействия, дает удовлетворительный ре-

**Таблица 2.** Энергии ( $E$ , ккал/моль) и относительные вероятности ( $P_i$ , %) различных конфигураций, соответствующих минимуму энергии, для стэкинг-, плоскостных и терминальных взаимодействий в вакууме (А) и в бензоле (В)

Конфигурация	$-E(A)$	$-E(B)$	$p_i$ (300 K)		$p_i$ (445 K)		$p_i$ (500 K)	
			А	В	А	В	А	В
$X(0^\circ)Y(0^\circ)^*$	13.902	6.178	53.24	43.93	48.75	39.27	47.43	37.85
$Y(0^\circ)Z(180^\circ)^*$	13.762	6.116	42.06	39.58	41.58	36.60	41.17	35.54
$Y(0^\circ)Z(0^\circ)^*$	12.459	5.537	4.68	14.98	9.50	19.01	11.05	19.83
$Y(0^\circ)^{**}$	8.372	3.720	0.00	0.70	0.00	2.39	0.14	3.17
$Y(180^\circ)^{**}$	8.537	3.794	0.00	0.79	0.00	2.63	0.18	3.40
$Y(0^\circ)^{***}$	2.284	1.015	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18

\* Стэкинг-взаимодействия.

\*\* Плоскостные взаимодействия.

\*\*\* Терминальные взаимодействия.

зультат [15]. Таким образом, расчет вклада электростатических взаимодействий проводится в соответствии с приведенным выше выражением, ограничиваемым членом, соответствующим энергии диполь-дипольных взаимодействий.

В представленном расчете члены уравнения, соответствующие дисперсионным взаимодействиям и силам отталкивания, проявляющимся на коротких расстояниях, рассматриваются совместно, поскольку несколько полуэмпирических подходов, такие как приближения Леннард-Джонса или Букингема, действительно, осуществляются таким образом. Китайгородский [16] ввел формулу Букингема, параметры которой позднее были скорректированы для молекул углеводородов и некоторых других молекул [17], что привело к окончательному выражению:

$$U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}} = \sum_{\lambda} \sum_{\nu}^{(1) (2)} U(\lambda, \nu),$$

$$U(\lambda, \nu) = K_{\lambda} K_{\nu} (-A/Z^6 + B e^{-\gamma Z}),$$

где  $Z = R_{\lambda\nu}/R_{\lambda\nu}^0$ ;  $R_{\lambda\nu}^0 = [(2R_{\lambda}^w)(2R_{\nu}^w)]^{1/2}$ ,  $R_{\lambda}^w$  и  $R_{\nu}^w$  представляют собой ван-дер-ваальсовы радиусы атомов  $\lambda$  и  $\nu$  соответственно. Параметры  $A$ ,  $B$  и  $\gamma$  не зависят от вида атома. Но  $R_{\lambda\nu}^0$  и коэффициент  $K_{\lambda}K_{\nu}$  позволяют минимальной энергии принимать различные значения в зависимости от вида рассматриваемых атомов. Необходимые формулы можно найти и в других работах [18].

*Расчет конфигурационных вероятностей.* Величины полной энергии взаимодействия, полученные с помощью компьютерной обработки, были использованы в качестве исходных данных при расчете вероятности каждой конфигурации с помощью формулы Максвелла-Больцмана [18]:

$$P_i = \exp(-\beta \epsilon_i) / \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i),$$

где  $\beta = 1/kT$ ,  $P_i$  – вероятность образования данной конфигурации,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\epsilon_i$  – энергия  $i$ -й конфигурации относительно минимального значения энергии, полученного для того ряда конфигураций, для которого рассчитывается распределение вероятностей.

Чтобы облегчить указанный выше расчет, принята ортогональная система координат. За начало координат выбран атом, находящийся рядом с центром массы молекулы. Ось  $X$  направлена вдоль линии, расположенной параллельно длинной оси молекулы, ось  $Y$  лежит в плоскости молекулы, а ось  $Z$  – перпендикулярна плоскости  $X$ – $Y$ .

Цель представленного исследования – расчет распределения вероятности различных конфигураций, при которых возможны свободное вращение и поступательное движение одной молекулы относительно другой, находящейся в фиксированном положении. Такие термины как стэкинг-, плоскостные и терминальные взаимодействия обсуждаются далее.

*Стэкинг-взаимодействия.* В молекулярной паре одна из молекул зафиксирована в плоскости  $X$ – $Y$ , в то время как вторая расположена вдоль оси  $Z$  на расстоянии  $6 \text{ \AA}$  относительно первой молекулы. Расстояние было выбрано таким образом, чтобы полностью исключить возможность ван-дер-ваальсовых взаимодействий, но при этом учесть взаимодействия, характерные для коротких и средних расстояний. Вращения вокруг оси  $Z$  задавались с интервалом в  $1$  град, и для каждой точки рассчитывалась вероятность конфигурации.

*Плоскостные взаимодействия.* Взаимодействующая молекула располагается вдоль оси  $Y$  на расстоянии  $8 \text{ \AA}$  по отношению к фиксированной молекуле. Расстояние, выбранное для этих расчетов, позволяет избежать возможных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Кроме того, рассмотрено влияние смещений молекулы вдоль оси  $X$  и

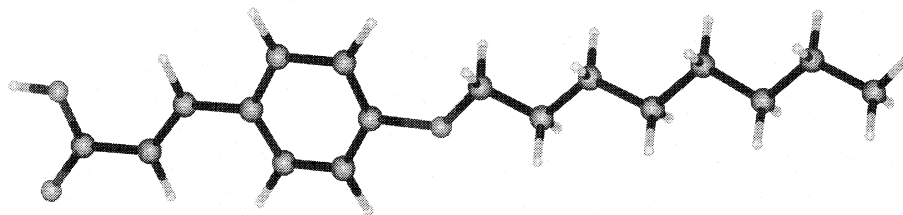


Рис. 1. Структура молекулы *n*-*n*-октилкоричной кислоты (8OCAS).

приведены вероятности соответствующих конфигураций.

**Терминальные взаимодействия.** Чтобы изучить взаимодействия между концами молекул в отсутствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий, молекула сдвигалась вдоль оси *X* на 22 Å по отношению к зафиксированной, и допускались вращения вокруг оси *X*. Вероятность конфигурации рассчитывалась для каждой точки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура 8OCAS приведена на рис. 1. Полная энергия, представляющая сумму атомных и электронных энергий всех частей молекулы в равновесной конфигурации, равна  $-194.57$  а.е.; энергия связывания молекулы, представляющая разность между полной энергией молекулы в равновесной конфигурации и суммой атомных энергий составляющих ее атомов, равна  $-20.19$  а.е. Полный дипольный момент равен 2.35 Д; его компоненты приведены в табл. 1. Данные по распределению вероятности, основанные на расчете энергии взаимодействия, соответствующей различным типам взаимодействий в среде диэлектрика, обсуждаются далее.

**Стэкинг-взаимодействия.** Для конфигурации  $X(0^\circ)Y(0^\circ)$  были определены изменения вероятности, связанные с вращением вокруг оси *Z*, при комнатной температуре (300 К), при температуре изотропного перехода нематика (445 К) и выше температуры перехода (500 К). Было замечено, что максимальная вероятность соответствует равновесному положению молекул 8OCAS. Значение минимальной энергии, полученное таким образом, затем использовали в качестве исходной величины, и процесс полностью повторяли через более малые интервалы. Величина энергии была минимизирована с учетом смещений молекулы и ее вращения вокруг всех осей. При этом для смещений была достигнута точность 0.1 Å, а для вращения одной молекулы относительно другой – 1 град. Важно отметить, что способ минимизации энергии зависит от целевой функции компьютерной обработки.

Изменения вероятности, связанные со смещением молекулы вдоль ее длинной оси (ось *X*), соответствующие конфигурации  $Y(0^\circ)Z(180^\circ)$ , пока-

заны на рис. 2. Можно видеть, что для комнатной температуры, температуры нематического изотропного перехода и при более высокой температуре наблюдается отчетливое преимущество определенной конфигурации, соответствующей минимуму энергии. Колебание вероятности почти постоянно в области  $2.2 \pm 0.4$  Å. Это указывает на то, что скольжение одной молекулы относительно другой энергетически дозволено в узком диапазоне расстояний, который может коррелировать с текучестью вещества, обеспечивающей сохранение ориентации его молекул в мезофазе.

Данные рис. 3 демонстрируют изменение вероятности, связанное с вращением молекулы вокруг оси *X* для конфигурации  $Y(0^\circ)$  при комнатной температуре, температуре нематического изотропного перехода и выше перехода. Максимум вероятности соответствует повороту молекулы 8OCAS на  $5^\circ$ , что указывает на некоторое преимущество ориентированной структуры, соответствующей данной конфигурации. Отметим, что вращательная жесткость при вращении вокруг длинной оси молекулы меньше при температуре нематического изотропного перехода (445 К). Однако величина, полученная для комнатной температуры (300 К), указывает на сильное связывание молекул, но при повышении температуры молекулы становятся достаточно свободными для вращения вокруг длинной оси молекулы.

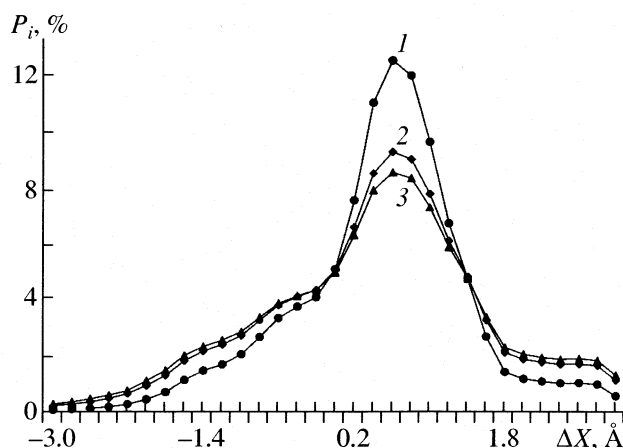


Рис. 2. Изменение вероятности ( $P_i$ ), связанное со смещением ( $\Delta X$ ) вдоль оси *X* для стэкинг-взаимодействий при 300 (1), 445 (2) и 500 К (3).

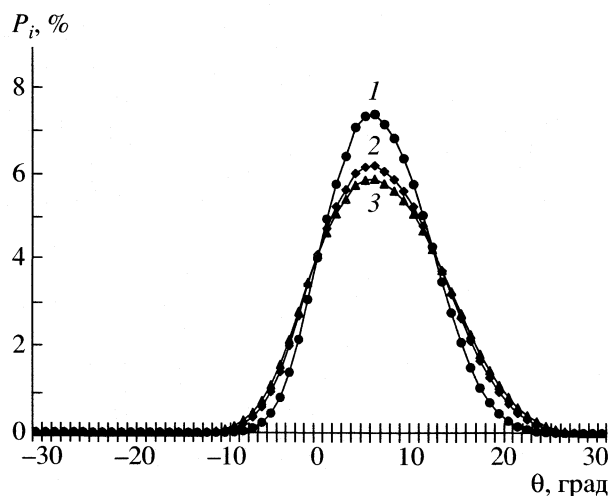


Рис. 3. Изменение вероятности, связанное с вращением вокруг оси  $X$  для стэкинг-взаимодействий;  $\theta$  – угол вращения; 1–3 – см. рис. 2.

**Плоскостные взаимодействия.** Аналогичные расчеты были проведены для плоскостных взаимодействий. Влияние смещения молекулы вдоль оси  $X$  для конфигурации  $Y(0^\circ)$  показано на рис. 4. Так как плоскостные взаимодействия слабее, чем стэкинг-взаимодействия, то в этом случае наблюдается большая свобода для смещений молекул. Очевидно, что максимум вероятности приходится на равновесную конфигурацию.

Был проведен расчет изменения вероятности, связанной с вращением вокруг оси  $X$  для конфигурации  $Y(0^\circ)$ . Равновесной конфигурации 8ОСАС при различных температурах соответствует заметный пик, а все остальные области характеризуются незначительной вероятностью по сравнению с этой конфигурацией. Таким образом, можно предположить, что молекулы вообще способны к свободному вращению там, где предпочтительно их расположение в одной плоскости. В данном случае вращательная подвижность молекул проявляется более отчетливо по сравнению со стэкинг- взаимодействиями.

При уточнении равновесной конфигурации взаимодействующих молекул, определяемой вращением вокруг оси  $X$ , энергия взаимодействия уменьшается. В дальнейшем исследована вероятность конфигурации  $X(180^\circ)$  для вращения вокруг оси  $Y$ . Установлено, что вращение вокруг оси  $Y$  существенно не изменяет конфигурационной вероятности.

**Терминальные взаимодействия.** Взаимодействия между концами молекул – самые слабые, но они становятся важными, если молекулы имеют полярную группу на одном или двух концах или, если существует возможность образования водородной связи. Терминальные взаимодействия значительно слабее плоскостных и стэкинг-взаимодействий. Изучение вращения вокруг оси  $X$  ука-

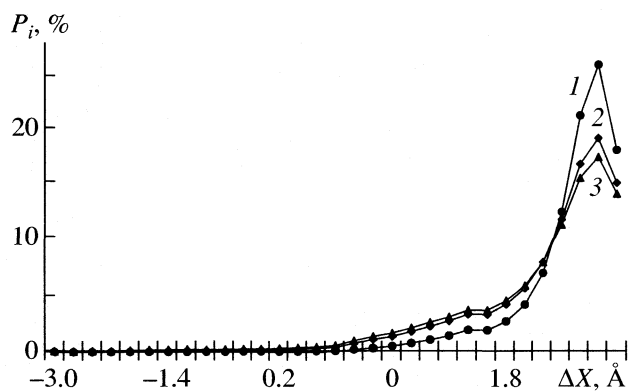


Рис. 4. Изменение вероятности, связанное со смещением вдоль оси  $X$  для плоскостных взаимодействий; 1–3 – см. рис. 2.

зывает на отсутствие преимущества какого-либо угла, т.е. молекулы совершенно свободно вращаются вокруг своей длинной оси.

В табл. 2 приведены величины относительных вероятностей конфигураций, соответствующих различным минимумам энергии, рассчитанные для вакуума и среды диэлектрика при различных типах взаимодействий. Можно видеть, что в среде диэлектрика происходит перераспределение энергий и вероятностей, и имеет место заметный рост вероятности взаимодействия, хотя характер зависимости энергии от молекулярной конфигурации сохраняется тем же, что и в вакууме. Это позволяет теоретически обосновать экспериментальные результаты [19–21]. Далее были рассмотрены все возможные варианты взаимного расположения пары молекул 8ОСАС для стэкинг-, плоскостных и терминальных взаимодействий. Самая благоприятная конфигурация со стэкинг-взаимодействиями  $X(0^\circ)Y(0^\circ)$ , была получена для пары молекул 8ОСАС с вероятностью 43.93% в среде диэлектрика при комнатной температуре (300 К).

Из приведенного обсуждения, касающегося различных типов взаимодействий, очевидно, что среди молекулярных ансамблей существует ряд конфигураций, соответствующих минимумам энергии. Каждый из них по-своему важен, как например, в случае плотной упаковки любая молекула в зависимости от своего пространственного расположения может быть вынуждена принять конфигурацию, соответствующую локальному минимуму энергии. Однако первостепенное значение имеет глобальный минимум энергии, так как при переходе к низким температурам из области высоких температур, где молекулы полностью разупорядочены, глобальный уровень минимальной энергии соответствует заполнению с максимальной вероятностью, а другие минимумы заполняются в последовательности, которая определяется их индивидуальной относительной вероятностью.

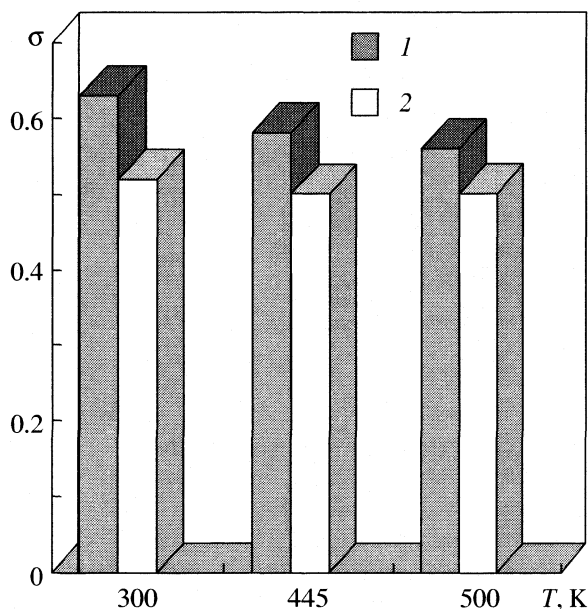


Рис. 5. Величина параметра  $\sigma$ , характеризующего поступательную жесткость при (1) стэкинг- и (2) плоскостных взаимодействиях, как функция температуры.

**Влияние смещений.** Изучение физических параметров полезно для понимания мезоморфного поведения системы. Нематический характер жидкого кристалла обычно проявляется в наличии поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы. Поэтому для стэкинг- и плоскостных взаимодействий смещения допустимы в интервале 0.2 Å, и соответствующие им изменения величины относительной вероятности приведены.

На рис. 5 приведена величина поступательной жесткости<sup>1</sup> как функция температуры для стэкинг- и плоскостных взаимодействий. Видно, что поступательная жесткость вдоль длинной оси молекулы составляет 0.58 для 8ОСАС при температуре нематического изотропного перехода (445 К). При комнатной температуре (300 К) ее величина равна 0.63, что указывает на сильное связывание молекул. Однако при увеличении температуры молекулы преобретают достаточную свободу, чтобы скользить относительно длинной оси. Такая поступательная свобода значительно более заметна в случае плоскостных взаимодействий. Так, даже при комнатной температуре для 8ОСАС эта величина составляет 0.52, понижаясь до 0.50 при температуре нематического изотропного перехода. Необходимо отметить, что, несмотря на значительную свободу, которой характеризуются относительно малые смещения молекул, более заметные сдвиги, в общем, недопустимы.

<sup>1</sup> Этот параметр был определен как отношение вероятностей, рассчитанных для точек, сдвинутых вдоль длинной оси молекулы на  $\pm 2$  Å относительно точки, соответствующей максимальному значению вероятности.

Таким образом, в мезоморфной области возможны лишь небольшие перемещения молекул. Тем не менее сравнительные значения, полученные для обоих случаев (т.е. для межплоскостных и плоскостных взаимодействий), указывают на то, что молекулы 8ОСАС не проявляют необычной склонности к образованию многоярусных слоев; это и обуславливает нематический характер данного вещества.

Авторы благодарят Министерство науки и технологии и Совет по научным и промышленным исследованиям (Нью Дели, Индия) за финансовую поддержку (грант № SP/S2/M-34/2000 и грант № 03 (0932)/01/EMR-II).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lucchetta D.E., Francescangeli O., Lucchetti L., Simoni F. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002. V. 378. P. 191.
2. Francescangeli O., Ferrero C., Lucchetti L. et al. // *Europhys. Lett.* 2002. V. 59. P. 218.
3. Chandrasekhar S. // *Liquid Crystals.* Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
4. De-Gennes P.G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals.* Oxford: Clarendon Press, 1993.
5. Kumar P.A., Pisipati V.G.K.M. // *Advanced Materials.* 2000. V. 12. P. 1617.
6. Sarkar P., Paul S., Mandal P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 365. P. 535.
7. Sarman S. // *Mol. Phys.* 2000. V. 98 P. 27.
8. Romano S. // *Phys. Lett.* 2002. V. 302A. P. 203.
9. Bates M.A., Luckhurst G.R. // *Liq. Cryst.* 1998. V. 24. P. 229.
10. Yayloyan S.M., Bezhanova L.S., Yayloyan A.M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 365. P. 747.
11. Ryzhov V.N., Guriev K.I., Nelnichenko N.N. // *Ibid.* 2001. V. 365. P. 803.
12. Bryan R.F., Hartley P. // *Ibid.* 1981. V. 69. P. 47.
13. Pople J.A., Beveridge D.L. // *Approximate Molecular Orbital Theory.* N.Y.: Mc-Graw Hill. 1970.
14. Claverie P. *Intermolecular Interactions: From Diatomic to Biopolymers*/Ed. by B. Pullmann. N.Y.: John Wiley, 1978. P. 69.
15. Rein R. // *Adv. Quant. Chem.* 1973. V. 7. P. 335.
16. Kitaigorodskii A.I. // *Tetrahedron.* 1961. V. 14. P. 230.
17. Кутайгородский А.И., Мурская К.В. // *Кристаллография.* 1964. Т. 9. С. 174.
18. Ojha D.P. // *Z. Naturforsch.* 2001. B. 56a.S. 319.
19. Sanyal N.K., Yadav R.A., Shukla S.R. // *Acustica.* 1986. V. 59. P. 233.
20. Sanyal N.K., Yadav R.A., Shukla S.R. // *Nat. Acad. Sci. Lett.* 1985. V. 8. P. 283.
21. Sanyal N.K., Yadav R.A., Shukla S.R. // *Acta Physica Polonica.* 1986. V. A69. P. 191.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСА  $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$

© 2005 г. Дж. Бао-Джуан, Г. Шенг-Ли, Дз. Ли, И. Ху-Ву, К. Сан-Пинг, С. Ки-Жен

*Ведущая лаборатория неорганической физической химии провинции Шанси,*

*Северо-Западный университет, химический факультет*

*Китайская Народная Республика*

*E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn*

Получена в редакции 30.03.2004 г.

Тройной твердый комплекс  $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$  получен из гидратов диэтилдитиокарбамата натрия ( $\text{NaEt}_2\text{dte} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 1,10-фенантролина ( $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и кристаллогидрата хлорида празеодима в абсолютном этиловом спирте и идентифицирован методами химического и элементного анализа. На основании анализа ИК-спектра комплекса сделан вывод, что катион  $\text{Pr}^{3+}$  координирован атомами серы из  $\text{NaEt}_2\text{dte}$  и атомами азота из  $o\text{-phen}$ . Изменение энтальпии для жидкофазной реакции образования ( $\Delta_f H_m^\circ(\text{ж}) = -18.042 \pm 0.072$  кДж/моль) при 298.15 К получено при помощи микрокалориметра, а для твердофазной реакции образования, ( $\Delta_f H_m^\circ(\text{тв}) = 137.565 \pm 0.320$  кДж/моль) рассчитано по данным для термодинамического цикла. Термодинамика жидкофазной реакции образования изучена при варьировании температуры. Энергия сгорания комплекса при постоянном объеме ( $\Delta_c U = -17840.67 \pm 10.38$  кДж/моль при 298.15 К определена при помощи прецизионного калориметра с вращающейся бомбой. Рассчитаны его стандартная энтальпия сгорания ( $\Delta_c H_m^\circ = -17859.88 \pm 10.38$  и стандартная энтальпия образования ( $\Delta_f H_m^\circ = -888.22 \pm 11.55$  кДж/моль).

Для получения разнообразных комплексов лантаноидных сульфидов, широко применяемых в производстве керамических и тонкослойных материалов [1], можно использовать соединения, содержащие связи лантаноид–сера [2–4]. В частности, подобные вещества, синтезированные из диалкилдитиокарбаматов  $\text{Alk}_2\text{dte}$ ,  $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и солей лантаноидов, послужили в качестве летучих промежуточных веществ при получении сульфидов лантаноидов, известных своими фрикционными свойствами в смазочных материалах [5]. Способы получения и химические свойства этих соединений описаны в [6]. Наконец, исследованы кристаллическая структура и спектроскопические свойства комплекса  $\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$  [7]. Вместе с тем прецизионных исследований термохимии этих комплексов недостаточно.

Калориметрия считается простым методом экспериментального определения как термодинамических, так и кинетических параметров химических реакционных систем. Имеющиеся общедоступные методики позволяют непосредственно рассчитать необходимые параметры ( $n$ ,  $k$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  и  $E$ ), которые дают возможность значительно лучше охарактеризовать реакционную систему.

В данной работе тройной твердый комплекс  $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$  получен прямым взаимодействием кристаллогидрата хлорида празеодима с диэтилди-

тиокарбаматом натрия ( $\text{NaEt}_2\text{dte} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и 1,10-фенантролином ( $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в абсолютном этиловом спирте. Состав комплекса определен методами химического и элементного анализа, а строение охарактеризовано ИК-спектром. Изменение энтальпии для жидкофазной реакции образования  $\Delta_f H_m^\circ(\text{ж})$  при 298.15 К измерено при помощи микрокалориметра, а для твердофазной реакции образования величина  $\Delta_f H_m^\circ(\text{тв.})$  рассчитана на основе термодинамического цикла. Исследована также термодинамика жидкофазной реакции образования при различных температурах. Основные характеристики реакции, а именно кажущаяся константа скорости  $k$ , кажущаяся энергия активации  $E$ , предэкспонента  $A$ , порядок реакции  $n$ , энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$ , энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$ , энергия активации Гиббса  $\Delta G^\ddagger$  были получены при использовании термодинамических и кинетических уравнений реакции. Энергия сгорания комплекса при постоянном объеме  $\Delta_c U$  определена при помощи прецизионного калориметра с вращающейся бомбой при 298.15 К. Рассчитаны его стандартная энтальпия сгорания  $\Delta_c H_m^\circ$  и стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H_m^\circ$ . Данная работа поможет более глубокому рассмотрению реакции образования комплексов, содержащих связи лантаноид–сера, а полученные термодинамические

данные послужат термодинамической основой для синтезов и использования подобных комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Гидрат хлорида празеодима PrCl<sub>3</sub> · 3.75H<sub>2</sub>O получен согласно методике [8], гидрат диэтилдитиокарбамата натрия (NaEt<sub>2</sub>dtc · 3H<sub>2</sub>O) марки “аналитически чистый”, предоставлен Шанхайской компанией химреактивов, а гидрат 1,10-фенантролина (*o*-phen · H<sub>2</sub>O), абсолютный этиловый спирт и CHCl<sub>3</sub>, также марки “аналитически чистый”, – компанией химреактивов Xi’an.

**Приборы.** ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре BEQ,UZNDX-550 (таблетки с KBr). Калориметрические измерения выполнены на микрокалориметре типа RD496-III [9]. Энергия сгорания вещества при постоянном объеме определена при помощи прецизионного калориметра с вращающейся бомбой типа RBC II [10]. Атомные эмиссионные спектры получены на атомном эмиссионном спектрофотометре с индукционно взаимодействующей плазмой T.E.IRIS.

**Методы анализа.** Катион Pr<sup>3+</sup> определен комплексометрическим титрованием при использовании EDTA. Анализы на C, H, N и S выполнены с помощью прибора Vario EL III CHNOS (Германия).

**Условия калориметрического эксперимента.** Все измерения энтальпии растворения и энтальпии реакции выполнены на микрокалориметре RD496-III. Подробное описание его конструкции и технические параметры приведены в [9]. Чувствительность калориметра определена посредством электрической калибровки при 292.15, 295.15, 298.15 и 301.15 К. При 298.15 К на элемент Джоуля с сопротивлением 1000 Ом подавалась мощность 100 мВт в течение 100 с. Соответствующие калориметрические постоянные составили 63.691 ± ± 0.035, 63.799 ± 0.042, 63.901 ± 0.030 и 64.000 ± ± 0.026 мкВ/мВт. Точность и надежность определены химической калибровкой при 298.15 К. Измерена и сопоставлена с литературными данными энтальпия растворения спектрально чистого KCl в деионизированной воде. Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о точности (0.02%) и надежности (0.2%) калориметрической системы.

Энергия сгорания вещества при постоянном объеме определена при помощи прецизионного калориметра с вращающейся бомбой типа RBC II, основные методики экспериментального использования которого описаны ранее [10]. Исходная температура 25.0000 ± 0.0005°C, исходное давление кислорода составляло 2.5 МПа. Точная величина теплообмена рассчитана по формуле, представленной в [11]. Калориметр откалиброван по бензойной кислоте чистоты 99.999%, изотерми-

**Таблица 1.** Энтальпия растворения KCl в деионизированной воде, кДж/моль при 298.15 К

№	<i>m</i> , г	<i>R</i>	$\Delta_{\text{sol}}H_m^\circ$
1	0.0663	499	17.602
2	0.0667	496	17.646
3	0.0670	494	17.677
4	0.0660	502	17.475
5	0.0664	499	17.474
6	0.0661	501	17.612
Среднее			17.581 ± 0.039

Примечание.  $\Delta_{\text{sol}}H_m^\circ = 17.584 \pm 0.0066$  кДж/моль [11].

**Таблица 2.** Результаты определения энергетического эквивалента калориметра с вращающейся бомбой

№	<i>m</i> , г	$Q_c$ , Дж	$Q_N$ , Дж	$\Delta T$ , К	<i>W</i> , Вт/(Дж К)
1	0.99702	10.35	24.78	1.4834	17790.45
2	0.78940	8.10	20.89	1.1746	17789.88
3	0.83060	12.60	20.43	1.2382	17758.93
4	0.96869	12.60	17.43	1.4418	17780.82
5	0.99485	12.60	20.80	1.4800	17798.18
6	1.12328	9.09	21.85	1.6735	17761.41
7	0.90036	9.28	21.67	1.3429	17745.97
Среднее					17775.09 ± 7.43

Обозначения: *m* – масса комплекса,  $Q_c$  – поправка на сгорание проволоки,  $Q_N$  – поправка на образование кислоты,  $\Delta T$  – повышение температуры, *W* – энергетический эквивалент.

ческая теплота сгорания которой при 25°C составила  $-26434 \pm 5.8$  Дж/г. Энергетический эквивалент калориметра приведен в табл. 2. Аналитические методики, касающиеся определения конечных продуктов реакции (для газа, жидкости и твердого состояния) аналогичны использованным в работе [10]. Аналитические данные для конечных продуктов свидетельствовали о полноте реакции сгорания.

**Синтез комплекса.** Гидраты PrCl<sub>3</sub> · 3.75H<sub>2</sub>O, NaEt<sub>2</sub>dtc · 3H<sub>2</sub>O и *o*-phen · H<sub>2</sub>O, взятые в мольном соотношении 1 : 3 : 1, растворяли в минимальном количестве безводного этилового спирта, смешивали спиртовые растворы NaEt<sub>2</sub>dtc · 3H<sub>2</sub>O и *o*-phen · H<sub>2</sub>O, а спиртовой раствор соли добавляли в смесь по каплям при перемешивании электромагнитной мешалкой. По окончании смесь отстаивали 30 мин, сырой продукт последовательно отмывали в трех небольших порциях абсолютного этилового спирта и очищали с помощью CHCl<sub>3</sub>. Очищенные кристаллы сушили перед использованием, выдерживая в вакууме над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.



**Таблица 3.** Экспериментальные значения  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (i)$ , при 298.15 К, кДж/моль

№	$m$ , мг	$-Q$ , мДж	$-\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (1)$	$m$ , мг	$Q$ , мДж	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (2)$	$m$ , мг	$Q$ , мДж	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (3)$
1	75.56	5721.305	23.836	36.07	7935.321	49.566	31.71	3351.540	20.950
2	75.51	5729.245	23.887	36.02	7916.679	49.518	31.77	3393.602	21.173
3	75.58	5589.976	23.306	36.09	8010.432	50.007	31.76	3343.271	20.866
4	75.58	5698.334	23.736	36.02	7911.509	49.485	31.73	3356.008	20.965
5	75.56	5636.917	23.486	36.05	7968.605	49.801	31.68	3315.208	20.746
6	75.58	5642.197	23.52	36.04	7972.883	49.842	31.73	3379.615	21.123
Среднее			$23.626 \pm 0.102$			$49.703 \pm 0.094$			$20.970 \pm 0.071$

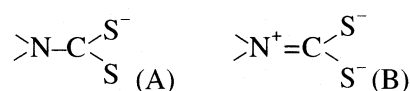
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Состав комплекса.** Результаты элементного анализа полученного комплекса следующие:  $w$ , % (расчет): Pr 18.40, C 42.36, H 5.00, N 9.14, S 25.12;  $w$ , % (эксперимент): Pr 18.30, C 42.23, H 4.79, N 9.10, S 25.07. Состав соответствует формуле  $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ .

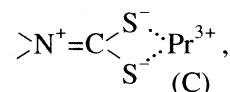
**ИК-спектр комплекса.** Отнесение полос в полученных ИК-спектрах исходных соли  $\text{PrCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ , лигандов  $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и синтезированного комплекса было сделано согласно [12, 13]. Отсутствие в спектре комплекса характеристичных полос поглощения гидроксильной группы показывает, что он, в отличие от исходных веществ (соответствующие полосы поглощения  $3390$ ,  $3366$  и  $3388 \text{ см}^{-1}$ ), не содержит молекул воды. Полосы этого спектра при  $1622$ ,  $1589$ ,  $1570$  и  $1515 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие скелетным колебаниям бензольного кольца, как и при  $851$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к деформационным колебаниям C–H, несколько сдвинуты по сравнению с положением аналогичных полос в спектре  $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соответственно  $1617$ ,  $1587$ ,  $1561$ ,  $1504$  и  $854$ ,  $739 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому принимается, что лиганд phen координирован  $\text{Pr}^{3+}$  атомами азота.

Частота валентного колебания  $\nu(\text{CN})$  в спектре комплекса ( $1480\text{--}1516 \text{ см}^{-1}$ ) повышена по сравнению с аналогичной частотой исходного лиганда  $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1477 \text{ см}^{-1}$ ), что отражает увеличе-

ние кратности связи CN. Это может быть обусловлено тем, что группа  $\text{NCS}_2^-$  имеет две основные формы колебаний [14]:



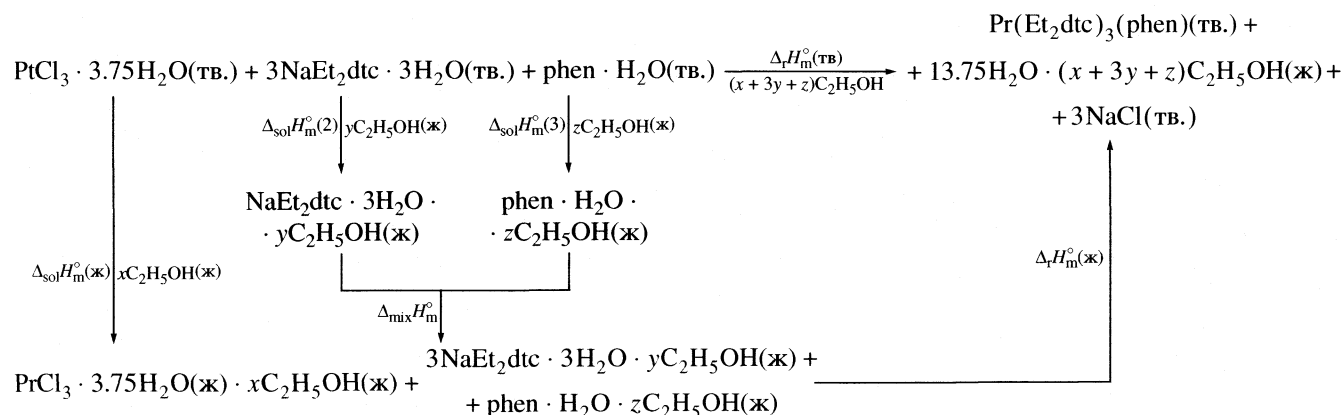
Интенсивность колебания В увеличивается, когда два атома серы лиганда координированы у  $\text{Pr}^{3+}$  с образованием нового цикла



так что значение  $\nu(\text{CN})$  увеличивается.

С другой стороны, наблюдается увеличение на  $8 \text{ см}^{-1}$  частоты валентного колебания  $\nu(\text{CS}_2)$  в комплексе по сравнению с лигандом. Это явно может быть следствием образования нового цикла, что приводит и к увеличению интенсивности полосы  $\nu(\text{CN})$ . Изменения обеих частот показали, что координация  $\text{Pr}^{3+}$  двумя атомами серы лиганда  $\text{Et}_2\text{dtc}$  является бидентатной.

**Расчет энтальпии твердофазной реакции образования комплекса:** Изучаемый комплекс синтезирован в абсолютном этиловом спирте. Энтальпию твердофазной реакции образования,  $\Delta_f H_m^\circ$  (тв.), можно рассчитать в соответствии с законом Гесса на основе представленного термодимического цикла.





**Таблица 4.** Экспериментальные значения  $\Delta_{\text{mix}} H_m^\circ$  и  $\Delta_r H_m^\circ$  (ж) при 298.15 К, кДж/моль

№	$Q_1$ , мДж	$\Delta_{\text{mix}} H_m^\circ$	$-Q_2$ , мДж	$-\Delta_r H_m^\circ$ (ж)
1	73.360	9.170	144.527	18.066
2	74.266	9.283	145.232	18.154
3	72.746	9.093	141.981	17.748
4	73.096	9.137	145.533	18.192
5	74.097	9.262	144.872	18.109
6	71.842	8.980	144.846	17.981
Среднее	$73.234 \pm 0.401$	$9.154 \pm 0.050$	$144.332 \pm 0.578$	$18.042 \pm 0.072$

**Таблица 5.** Термокинетические данные для жидкофазной реакции образования ( $dH_i/dt$ , Дж/с)

$t$ , с	$H_i/H_0$	$dH_i/dt \times 10^4$	$H_i/H_0$	$dH_i/dt \times 10^4$	$H_i/H_0$	$dH_i/dt \times 10^4$	$H_i/H_0$	$dH_i/dt \times 10^4$
	292.15 К		295.15 К		298.15 К		301.15 К	
110	–	–	0.3493	5.3606	0.3603	6.0719	0.3912	5.5000
120	–	–	0.3859	5.1725	0.4008	5.9154	0.4297	5.2969
130	0.3685	4.1136	0.4214	4.9844	0.4400	5.7120	0.4668	5.0781
140	0.4025	3.9566	0.4557	4.8120	0.4778	5.4929	0.5026	4.8594
150	0.4354	3.8310	0.4887	4.6239	0.5141	5.2894	0.5369	4.6563
160	0.4673	3.6897	0.5205	4.4515	0.5488	5.0390	0.5697	4.4375
170	0.4981	3.5484	0.5509	4.2791	0.5819	4.8043	0.6010	4.2344
180	0.5277	3.4228	0.5799	4.1066	0.6133	4.5539	0.6308	4.0625
190	0.5562	3.2972	0.6072	3.9186	0.6431	4.3192	0.6590	3.8906
200	0.5835	3.1559	0.6340	3.7618	0.6712	4.0844	0.6857	3.6719
210	0.6096	3.0460	0.6591	3.6207	0.6977	3.8498	0.7109	3.5000
220	0.6346	2.9203	–	–	–	–	–	–
230	0.6585	2.7947	–	–	–	–	–	–

Примечание. Значение суммарной энтальпии реакции  $H_0$  при 292.15, 295.15, 298.15 и 301.15 К составляет 0.1648, 0.1528, 0.1445 и 0.1015 Дж соответственно;  $H_i$  – теплота реакции в определенный момент времени;  $dH_i/dt$  – экзотермическая скорость.

Обоснованность данного термохимического цикла подтверждало следующее. После отделения центрифугированием и очистки твердых продуктов жидкофазной реакции изучаемый комплекс Pr(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub>(phen) идентифицирован с использованием методов химического и элементного анализа. Концентрация катиона Pr<sup>3+</sup> в оставшейся после отделения осадка жидкости, согласно данным измерений атомных эмиссионных спектров, составила 0.006 мкг/мл. Следовательно, все исходные вещества прореагировали полностью, что свидетельствовало о 100%-ном протекании жидкофазной реакции. Все это позволяло предположить, что конечные термодинамические состояния жидкофазной и твердофазной реакций были одинаковы, и изображенный термохимический цикл был правильным.

Мольные энтальпии растворения исходных гидратов PrCl<sub>3</sub> · 3.75H<sub>2</sub>O, NaEt<sub>2</sub>dtc · 3H<sub>2</sub>O и *o*-phen · H<sub>2</sub>O в абсолютном этиловом спирте (соответственно

$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$  (1),  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$  (2) и  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$  (3)) представлены в табл. 3. Их можно рассматривать как энтальпии образования спиртовых растворов соединений. Эн-

**Таблица 6.** Кинетические и термодинамические параметры жидкофазной реакции

$T$ , К	$k \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$n$	$\Delta G_{\#}^\circ$ , кДж/моль
292.15	3.317	0.6242	85.37
295.15	4.564	0.6116	85.49
298.15	5.638	0.6075	85.86
301.15	7.334	0.6159	86.09

Примечание. Коэффициент корреляции для  $k$  и  $\Delta G_{\#}^\circ$  составляет 0.9991 и 0.994 соответственно;  $E = 63.22$  кДж/моль,  $\ln A = 20.338$ ,  $r = 0.995$ ,  $\Delta H_{\#}^\circ = 60.75$  кДж/моль,  $\Delta S_{\#}^\circ = -84.09$  Дж/(моль К).

**Таблица 7.** Экспериментальные значения для энергии сгорания образцов  $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$  ( $\Delta_c U$ , Дж/г)

№	$m$ , г	$Q_c$ , Дж	$Q_N$ , Дж	$\Delta T$ , К	$\Delta_c U$
1	0.74285	9.90	1505.69	1.0602	23328.48
2	0.70780	9.90	1434.65	1.0064	23232.98
3	0.72060	12.60	1460.59	1.0281	23315.32
4	0.72532	12.60	1470.16	1.0343	23302.84
5	0.72621	12.60	1471.96	1.0350	23288.94
6	0.72036	12.60	1460.10	1.0266	23287.26
Среднее					$23292.64 \pm 13.55$

тальпия смешения  $\Delta_{\text{mix}} H_m^\circ$  спиртовых растворов лигандов  $\text{NaEt}_2\text{dte} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и энтальпия жидкофазной реакции  $\Delta_r H_m^\circ$  (ж) приведены в табл. 4. Исходя из этих данных, энтальпию твердофазной реакции при 298.15 К можно рассчитать как

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ (\text{тв.}), \text{кДж/моль} &= \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (1) + \\ &+ 3\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (2) + \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (3) + \Delta_{\text{mix}} H_m^\circ + \Delta_r H_m^\circ (\text{ж}) = \\ &= [(-23.626 \pm 0.102) + 3(49.703 \pm 0.094) + \\ &+ (20.970 \pm 0.071) + (9.154 \pm 0.050) + \\ &+ (-18.042 \pm 0.072)] = 137.565 \pm 0.320. \end{aligned}$$

*Расчет термодинамических параметров жидкофазной реакции.* Анализ очищенных продуктов жидкофазной реакции, проведенной при различных температурах, показал, что состав продуктов остается аналогичным описанному выше. Это свидетельствует о необратимости жидкофазной реакции. Как показывают экспериментальные данные (табл. 5), она является экзотермической. На основе термодинамических уравнений [15] получены термодинамические и кинетические параметры жидкофазной реакции (табл. 6).

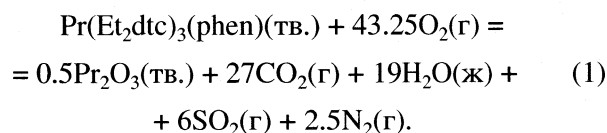
*Энергия сгорания комплекса* определялась по той же методике, что и при калибровке калориметра по бензойной кислоте. Энергии сгорания образцов при постоянном объеме  $\Delta_c U$  (комплекс, тв.) рассчитывались по формуле [11]

$$\Delta_c U (\text{комплекс, тв.}) = (W\Delta T - a\Delta H - 5.983V)/m,$$

где  $W$  – энергетический эквивалент калориметра типа RBC II (Дж/К);  $\Delta T$  – исправленное значение повышения температуры, К;  $a$  – длина израсходованной Ni–Cr-проволоки, см;  $\Delta H$  – энтальпия сгорания Ni–Cr-проволоки, используемой для воспламенения (0.9 Дж/см), 5.983 – энтальпия образования и растворения азотной кислоты, соответствующей 1 мл 0.1 М раствора NaOH моль/л, Дж/мл;  $V$  – объем израсходованного раствора NaOH этой концентрации, мл;  $m$  – масса образца, г. Полученная при использовании данных

табл. 7 энергия сгорания комплекса составила  $17840.67 \pm 10.38$  кДж/моль.

*Стандартная энтальпия сгорания комплекса*,  $\Delta_c H_m^\circ$  (комплекс, тв., 298.15 К) соответствует энтальпии следующей идеальной реакции сгорания при 298.15 К и 100 кПа:



Стандартная энтальпия сгорания комплекса рассчитана по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\circ (\text{комплекс, тв., 298.15 К}) = \\ = \Delta_c U (\text{комплекс, тв., 298.15 К}) + \Delta nRT, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta n = n_r(\text{продукты}) - n_r(\text{реагенты}), \quad (3)$$

где  $n_r$  – общее количество молей газов, присутствующих в качестве продуктов или реагентов,  $R = 8.314$  Дж/(моль К),  $T = 298.15$  К. В результате расчетов получена стандартная энтальпия сгорания комплекса, равная  $-17859.88 \pm 10.38$  кДж/моль.

*Стандартная энтальпия образования комплекса*  $\Delta_f H_m^\circ$  (комплекс, тв., 298.15 К), рассчитана по закону Гесса в соответствии с приведенными выше термохимическими уравнениями (2):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ [\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen}), \text{тв.}] = \\ = [0.5\Delta_f H_m^\circ (\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 27\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{г}) + \\ + 19\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + 6\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{г}) + \\ + 2.5\Delta_f H_m^\circ (\text{N}_2, \text{г}) - \Delta_c H_m^\circ [\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen}), \text{тв.}], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta_f H_m^\circ (\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{тв.}) = -1823.39 \pm 6.69$  кДж/моль,  $\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{г}) = -393.51 \pm 0.13$  кДж/моль,  $\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285.830 \pm 0.042$  кДж/моль,  $\Delta_f H_m^\circ (\text{SO}_2, \text{г}) = -296.812 \pm 0.20$  кДж/моль [16]. В результате расчетов получена стандартная эн-

тальпия образования комплекса, равная  $-888.2 \pm 11.55$  кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая, Комитета по образованию провинции Шанси и Национального государственного фонда молодых специалистов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maestro P., Huguenin D.* // *Alloys Compd.* 1995. V. 225. P. 520.
2. *Bessergenev V.I., Ivanova E.N., Kovaleskaya Ya.A., Larionov S.V.* // *Spring Meeting of Electrochem. Soc. Los Angeles*, 1996. P. 105.
3. *Kuzmina N.P., Ivanov R.A., Paramonov S.E., Martynenko L.I.* // *Proc. Electrochem. Soc. M.: Electrochemical Soc.*, 1997. V. 97. № 25. P. 880.
4. *Ivanov R.A., Korsakov I.E., Kuzmina N.P., Kaul A.R.* // *Mendeleev Commun.* 2000. V. 3. P. 98.
5. *Zhang Z.F., Su C.Y., Liu W.M. et al.* // *Wear.* 1996. V. 192. P. 6.
6. *Zhou R., Sun Y.H.* // *Xinjiang Univ. (Nat. Sci. Edi.)*. 1997. V. 14. № 4. P. 67.
7. *Su C.Y., Tan M.Y., Tang N. et al.* / *Coord. Chem.* 1996. V. 38. № 3. P. 207.
8. *Su M.Z., Li G.P.* // *Chem.* 1979. V. 43. P. 34.
9. *Ji M., Liu M.Y., Gao S.L., Shi Q.* / *J. Instrumentation Science and Technology.* 2001. V. 29. № 1. P. 53.
10. *Yang X.W., Chen S.P., Gao S.L. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 30. № 3. P. 311.
11. *Marthada V.K.* // *J. Res. the National Bureau of Standard.* 1980. V. 85. № 6. P. 467.
12. *Dong Q.N.* IR spectroscopy. *Chemical and Industrial Press*, 1979.
13. *Nakamoto K., (Written), Huang D.J., Wang R.Q. (translated).* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* 4 th ed. Beijing: *Chemical and Industrial Press*, 1991. P. 253.
14. *Nakamoto K., Fujita J., Condrate R.A., Morimoto Y.* // *Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 423.
15. *Gao S.L., Chen S.P., Hu R.Z.* / *Chinese J. Inorg. Chem.* 2002. V. 18. № 4. P. 362.
16. *Cox J.D.* // *Chem. Thermodyn.* 1978. V. 10. P. 903.

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ИОНА НИКЕЛЯ(II) С  $\alpha$ -АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. Л. А. Кочергина\*, О. Н. Крутова\*, О. Ю. Зеленин\*\*

\* *Ивановский государственный химико-технологический университет*\*\* *Ивановская государственная архитектурно-строительная академия*

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2004 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия иона никеля(II) с  $\alpha$ -аминопропионовой кислотой при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата калия). Экстраполяцией по уравнению с одним индивидуальным параметром на нулевое значение ионной силы найдены стандартные тепловые эффекты реакций образования никелевых комплексов  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты.

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с  $\alpha$ -аминопропионовой кислотой (DL- $\alpha$ -аланином) в водном растворе известны с достаточно высокой точностью и приведены в [1–17] (табл. 1). Все семейство данных было обработано с помощью уравнения с одним индивидуальным параметром [18]

$$\lg \beta^c = \lg \beta^o - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} + bI,$$

где  $\lg \beta^c$  и  $\lg \beta^o$  – логарифмы концентрационной и термодинамической констант образования аланинатов никеля(II),  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – константа теории Дебая–Хюккеля,  $I$  – ионная сила,  $b$  – эмпирический коэффициент.

В качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант устойчивости по результатам [1–17] можно принять при 298.15 К:  $\lg \beta_1^o = 5.90 \pm 0.07$ ,  $\lg \beta_2^o = 11.14 \pm 0.07$  и  $\lg \beta_3^o = 14.31 \pm 0.09$ . Для интерпретации результатов калориметрических измерений использованы значения концентрационных констант устойчивости комплексов аминокислоты с ионом никеля(II), пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в [18]; эти величины использованы в дальнейших расчетах.

В литературе имеется ряд работ [4, 7, 9, 12, 17, 19], посвященных определению тепловых эффектов образования комплексов никеля(II) с  $\alpha$ -аланином в водном растворе. Значения, приводимые в работах [4, 7, 9, 12, 17, 19], сведены в табл. 2. Как видно, величины  $\Delta H$  реакций образования комплексов никеля(II) с аминокислотой по данным ряда авторов весьма противоречивы. Значения тепло-

вых эффектов реакций образования аланинатовых комплексов, полученные методом потенциометрического титрования и прямой калориметрии, различаются более чем на 9 кДж/моль для комплекса состава  $\text{NiAla}_2$  по данным работ [4] и [19], для комплекса  $\text{NiAla}^+$  данные, полученные различными авторами, различаются более чем на 3 кДж/моль [4] и [17]. Тепловой эффект образования частицы  $\text{NiAla}_3^-$  приводится в единственной работе [12] по результатам калориметрических измерений. Теплоты образования аланинатовых комплексов никеля(II) калориметрическим методом в широком интервале значений ионной силы не изучались. В [7] сообщается о температурной зависимости тепловых эффектов образования аланинатовых комплексов никеля(II).

Цель настоящей работы – определение тепловых эффектов реакций образования никелевых комплексов с  $\alpha$ -аланином в водном растворе калориметрическим методом; расчет стандартных термодинамических параметров реакций образования аланинатовых комплексов никеля(II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты (DL- $\alpha$ -аланина) марки “хроматографически гомогенен” фирмы “Reanal” (Венгрия) без дополнительной очистки. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [20]. В качестве фонового электролита использовали нитрат калия, перекристаллизованный дважды из бидистиллята. Раствор нитрата никеля получали, используя реактив марки “х.ч.”; концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  устанавливалась комплексонометрически. Ка-

**Таблица 1.** Литературные данные по логарифмам констант устойчивости аланинатных комплексов никеля(II) в водном растворе

Ссылка	<i>T</i> , К	<i>I</i>	Электролит	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
[1]	293.15	0.1	KCl	5.40	9.90	
[2]	298.15	1.0	NaClO <sub>4</sub>	5.40	9.91	13.02
[3]	293.15	0.1	KNO <sub>3</sub>	6.00	10.30	13.20
[4]	288.15	0.2	KCl	5.65	10.27	
	298.15	0.2	KCl	5.53	9.98	
	313.15	0.2	KCl	5.38	9.66	
[5]	298.15	0.5	KNO <sub>3</sub>	5.31	9.73	12.73
[6]	298.15	0.5	NaClO <sub>4</sub>	5.40	9.55	12.72
[7]	283.15	0		5.93	10.80	
	298.15	0		5.81	10.54	
	313.15	0		5.69	10.19	
[8]	298.15	1.0	NaClO <sub>4</sub>	5.39	9.91	13.05
[9]	298.15	0.05	KCl	5.46	9.93	
	308.15	0.05	KCl	5.38	9.76	
[10]	298.15	0.05	KCl	5.48	10.01	
[11]	303.15	0.2	NaClO <sub>4</sub>	5.54	10.07	
[12]	298.15	1.0	NaClO <sub>4</sub>	5.39	9.92	13.06
[13]	298.15	0.1	KNO <sub>3</sub>	5.50	10.16	13.45
[14]	310.15	0.15	NaCl	5.26	9.57	12.36
[15]	308.15	0.2	KNO <sub>3</sub>	5.60	9.70	
[16]	298.15	0		5.87	10.56	
	298.15	0.1	KCl	5.41	9.89	12.99
	298.15	1.0	KCl	5.40	9.92	13.04
[17]	298.15	0.2	KCl	5.31	9.74	12.80

лиевую соль  $\alpha$ -аланина (KAla) готовили точной нейтрализацией бетаинового протона аминокислоты раствором гидроксида калия.

Измерения теплот смешения растворов  $\alpha$ -аланина с раствором нитрата никеля(II) проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой “температура-время” [21] при 298.15 К. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составил 40.02 мл. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г. Погрешность определили как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины.

Тепловой эффект образования частиц  $\text{NiAla}_3^-$  определяли в интервалах pH от 10.1 до 9.9 при соотношении концентраций  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 10$ . Калориметрической жидкостью служил раствор  $\alpha$ -аланина с концентрацией 0.05 моль/л. В стеклянную ампулу вводили точную навеску раствора нитрата никеля(II) (концентрации 1.3261 моль/кг раствора). Были также измерены теплоты разведе-

дения раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электролита  $\text{KNO}_3$ . Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех-четырёх опытов приведены в табл. 3. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с доверительной вероятностью 0.95.

Для определения теплового эффекта образования комплекса  $\text{NiAla}^+$  использовали следующую методику. В ампулу загружалась точная навеска раствора аланината калия (~0.28 г, исходная концентрация 1.4696 моль/кг раствора) разбавляли в 0.05 моль/л раствор нитрата никеля(II) объемом 40.02 мл. В калориметрической ячейке после разрушения ампулы концентрация иона  $\text{Ala}^-$  составляла  $\sim 1.05 \times 10^{-2}$  моль/л. Были измерены также теплоты разведения раствора аланината калия в растворах нитрата калия. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

С целью определения теплового эффекта образования частицы  $\text{NiAla}_2$  были измерены теплоты взаимодействия раствора, содержащего ионы никеля и аланинат-ионов (в соотношении  $c_{\text{Ni}}^{\circ} : c_{\text{Ala}}^{\circ} =$

**Таблица 2.** Литературные данные по энтальпиям образования аланиннатных комплексов иона никеля(II) в водном растворе

Ссылка	T, К	I	Электролит	$-\Delta_r H_{\beta 1}$	$-\Delta_r H_{\beta 2}$	$\Delta_r S_{\beta 1}$	$\Delta_r S_{\beta 2}$
				кДж/моль		Дж/(моль К)	
[4]	298.15	0.2*	KCl	18.48	38.5	41.8	58.5
[7]	298.15	0*		13.4	34.7	66.5	86.1
	283.15	0**		14.2	33.4	63.1	85.8
	298.15	0**		13.8	30.1	64.8	101.2
	313.15	0**		15.0	25.8	64.4	108.1
[9]	298.15	0.05*	KCl	14.2	30.5	59.0	92.0
[12]	298.15	1.0**	NaClO <sub>4</sub>	16.8	37.3 (56.6)	46.8	64.6 [60.1]
[17]	298.15	0.2*	KCl	15	33		
[19]	295.15	0.2**	KNO <sub>3</sub>		29.3		92.0

\* Потенциометрическое титрование.

\*\* Калориметрия; в круглых и квадратных скобках приведены величины  $-\Delta_r H_{\beta 3}$  и  $\Delta_r S_{\beta 3}$  соответственно.**Таблица 3.** Тепловые эффекты взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (q – навеска) с раствором DL-α-аланина при 298.15 К на фоне нитрата калия

I	q*, г	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$\Delta_{\text{dil}}H$	$c_{\text{H}}^{\circ} \times 10^2$	$c_{\text{Ala}}^{\circ} \times 10^2$	$c_{\text{Ni}}^{\circ} \times 10^3$
		кДж/моль		моль/л		
0.5	0.15535	58.95	1.81 ± 0.15	2.606	5.359	5.144
	0.15495	58.76				5.131
	0.1572	59.10				5.210
1.0	0.1549	59.53	1.30 ± 0.15	2.639	5.392	5.131
	0.1525	59.49				5.053
	0.1561	59.64				5.171
1.5	0.1540	57.50	-2.66 ± 0.15	2.936	5.189	5.103
	0.1549	57.57				5.131
	0.1525	57.40				5.053

**Таблица 4.** Тепловые эффекты взаимодействия раствора KAla (q – навеска) с раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 298.15 К на фоне нитрата калия

I	q*, г	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$-\Delta_{\text{dil}}H_1$	$c_{\text{H}}^{\circ} \times 10^5$	$c_{\text{Ala}}^{\circ} \times 10^2$	$c_{\text{Ni}}^{\circ} \times 10^2$	
		кДж/моль		моль/л			
0.5	0.2873	15.83	1.92 ± 0.15	1.579	1.055	5.063	
	0.2869	15.92					1.577
	0.2870	15.89					1.577
1.0	0.2854	17.59	2.67 ± 0.15	1.568	1.048	5.121	
	0.2841	17.70					1.562
	0.2839	17.58					1.561
1.5	0.2873	19.17	2.99 ± 0.15	1.579	1.055	5.044	
	0.2896	19.22					1.592
	0.2870	19.36					1.578

**Таблица 5.** Тепловые эффекты взаимодействия комплекса NiAla<sup>+</sup> раствором KAla при 298.15 К на фоне нитрата калия

<i>I</i>	<i>q</i> <sup>*</sup> , г	$-\Delta_{\text{mix}}H_2$	$-\Delta_{\text{dil}}H_2$	$c_{\text{H}}^{\circ} \times 10^2$	$c_{\text{Ala}}^{\circ} \times 10$	$c_{\text{Ala}} \times 10^2$	$c_{\text{Ni}}^{\circ} \times 10^2$
		кДж/моль		моль/л			
0.5	0.2862	16.82	1.66 ± 0.15	5.542	1.247	1.051	5.052
	0.2859	16.79				1.050	
	0.2861	16.82				1.051	
1.0	0.2861	18.48	2.29 ± 0.15	5.542	1.264	1.051	5.064
	0.2869	18.55				1.054	
	0.2851	18.20				1.047	
1.5	0.2830	18.63	1.80 ± 0.15	5.542	1.269	1.039	5.092
	0.2852	19.22				1.047	
	0.2843	18.99				1.044	

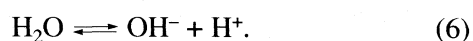
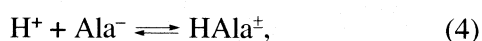
Обозначения: *q* – навеска раствора аланината калия; *c*<sub>Ala</sub> – концентрация аланината калия, введенная в ампулу, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости.

= 1 : 2.5), с раствором аланината калия (~0.28 г, исходная концентрация 1.4696 моль/кг раствора). Тепловые эффекты разведения раствора KAla были измерены ранее при определении тепловых эффектов образования комплекса NiAla<sup>+</sup>. Экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5; 1.0 и 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Величина pH контролировалась с помощью pH-метра (pH–340); близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины pH (±0.10–0.15 ед. pH) свидетельствовало о корректности интерпретации результатов калориметрических измерений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии растворов, содержащих ион никеля(II) и α-аланина, в калориметре возможно протекание следующих процессов:



Тепловой эффект взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с раствором α-аланина в интервале pH 10.1–9.9 равен

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = & \{ [\text{NiAla}^+] \Delta_r H_{\beta 1} + \\ & + [\text{NiAla}_2] \Delta_r H_{\beta 2} + [\text{NiAla}_3^-] \Delta_r H_{\beta 3} + \\ & + \Delta[\text{HAla}^\pm] \Delta_r H_4 + \\ & + \Delta[\text{NiOH}^+] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w \} / c_{\text{Ni}}^{\circ}, \end{aligned} \quad (7)$$

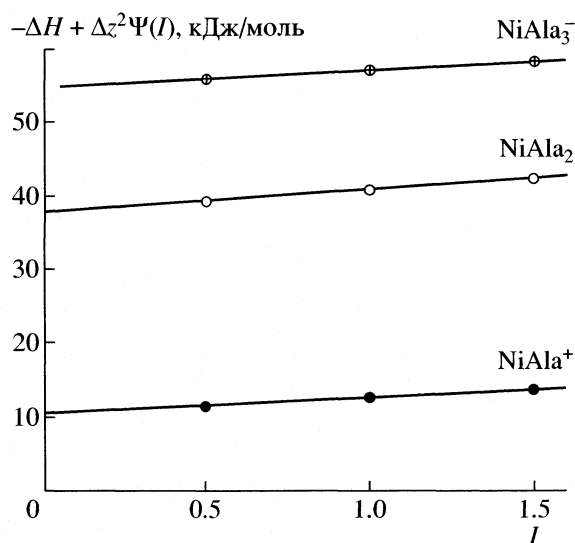
где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект смешения (Дж/моль) раствора α-аланина с раствором нитрата никеля при pH 10,  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект разведения (Дж/моль) раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе “поддерживающего” электролита; [NiAla<sup>+</sup>], [NiAla<sub>2</sub>] и [NiAla<sub>3</sub><sup>-</sup>] – равновесные концентрации частиц NiAla<sup>+</sup>, NiAla<sub>2</sub> и NiAla<sub>3</sub><sup>-</sup> в конце калориметрического опыта;  $\Delta[\text{HAla}^\pm]$ ,  $\Delta[\text{NiOH}^+]$  и  $\Delta[\text{OH}^-]$  – изменение равновесных концентраций частиц HAla<sup>±</sup>, NiOH<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в ходе калориметрического опыта;  $c_{\text{Ni}}^{\circ}$  – общая концентрация иона никеля, введенная в ампулу, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости;  $\Delta_r H_{\beta 1}$ ,  $\Delta_r H_{\beta 2}$  и  $\Delta_r H_{\beta 3}$  – тепловые эффекты образования комплексов состава NiAla<sup>+</sup>, NiAla<sub>2</sub> и NiAla<sub>3</sub><sup>-</sup> соответственно;  $\Delta_r H_4$  – тепловой эффект протонирования анионной частицы аланина [23];  $\Delta_r H_5$  – тепловой эффект образования комплекса NiOH<sup>+</sup> [24];  $\Delta_r H_w$  – тепловой эффект образования воды из ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> [25]. Расчет равновесных составов показал,

Расчет равновесного состава растворов проводили на PC Pentium-150 с использованием программ “RRSU” [22].

**Таблица 6.** Термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{NiAla}^+$ ,  $\text{NiAla}_2$  и  $\text{NiAla}_3^-$  при 298.15 К

$I$	$\lg \beta$	$-\Delta_{\text{comp}}G$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{comp}}H$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{comp}}S$ , Дж/(моль К)
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ala}^- \rightleftharpoons \text{NiAla}^+$ , $\Delta_f H^\circ(\text{NiAla}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с., гип. недис.}) = -662.1 \pm 2.5$				
0	$5.90 \pm 0.07$	$33.67 \pm 0.40$	$10.62 \pm 0.20$	$77.3 \pm 1.2$
0.5	$5.22 \pm 0.07$	$29.79 \pm 0.40$	$13.05 \pm 0.20$	$56.1 \pm 1.2$
1.0	$5.12 \pm 0.07$	$29.21 \pm 0.40$	$14.17 \pm 0.20$	$50.4 \pm 1.2$
1.5	$5.06 \pm 0.07$	$28.87 \pm 0.40$	$15.54 \pm 0.20$	$44.7 \pm 1.2$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ala}^- \rightleftharpoons \text{NiAla}_2$ , $\Delta_f H^\circ(\text{NiAla}_2, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с., гип. недис.}) = -1288.4 \pm 2.5$				
0	$11.14 \pm 0.07$	$63.56 \pm 0.40$	$37.62 \pm 0.20$	$86.3 \pm 1.2$
0.5	$10.13 \pm 0.07$	$57.81 \pm 0.40$	$41.35 \pm 0.20$	$55.2 \pm 1.2$
1.0	$9.97 \pm 0.07$	$56.89 \pm 0.40$	$43.19 \pm 0.20$	$45.9 \pm 1.2$
1.5	$9.88 \pm 0.07$	$56.38 \pm 0.40$	$44.97 \pm 0.20$	$38.3 \pm 1.2$
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Ala}^- \rightleftharpoons \text{NiAla}_3^-$ , $\Delta_f H^\circ(\text{NiAla}_3^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с., гип. недис.}) = -1904.8 \pm 2.5$				
0	$14.31 \pm 0.09$	$81.65 \pm 0.51$	$54.77 \pm 0.20$	$90.2 \pm 1.6$
0.5	$13.30 \pm 0.09$	$75.89 \pm 0.51$	$58.02 \pm 0.20$	$60.0 \pm 1.6$
1.0	$13.14 \pm 0.09$	$74.98 \pm 0.51$	$59.40 \pm 0.20$	$52.3 \pm 1.6$
1.5	$13.05 \pm 0.09$	$74.46 \pm 0.51$	$61.00 \pm 0.20$	$45.1 \pm 1.6$

что при выбранных концентрационных условиях ион никеля(II) вступает в реакцию (3) на 95%, а в реакцию (4) – 5%. Полнота протекания остальных процессов в системе стремилась к нулю.



Экстраполяция тепловых эффектов образования комплексов иона никеля(II) с аланинат-ионом на нулевую ионную силу.

Изменение энтальпии в процессе образования частицы  $\text{NiAla}^+$  находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1 = & \{ [\text{NiAla}^+] \Delta_r H_{\beta 1} + \\ & + [\text{NiAla}_2] \Delta_r H_{\beta 2} + [\text{NiAla}_3^-] \Delta_r H_{\beta 3} + \\ & + \Delta[\text{HAla}^+] \Delta_r H_4 + \\ & + \Delta[\text{NiOH}^+] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w \} / c_{\text{KAla}}^\circ, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_1$  – тепловой эффект смешения (Дж/моль) раствора нитрата никеля с раствором аланината калия,  $\Delta_{\text{dil}}H_1$  – тепловой эффект разведения (Дж/моль) раствора  $\text{KAla}$  в растворе “поддерживающего” электролита,  $c_{\text{KAla}}^\circ$  – общая концентрация аланината калия, введенная в ампуле, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости. Остальные обозначения аналогичны введенным ранее. Расчет равновесных составов показал, что при выбранных концентрационных условиях аланинат ион вступает в реакцию (1) на 80%, а в реакцию (2) – на 8%. Полнота протекания остальных процессов в системе стремилась к нулю.

Тепловой эффект ступенчатого присоединения аланинат иона к комплексу состава  $\text{NiAla}^+$  находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2 = & \{ \Delta[\text{NiAla}_2] (\Delta_r H_{\beta 2} - \Delta_r H_{\beta 1}) + \\ & + \Delta[\text{NiAla}_3^-] (\Delta_r H_{\beta 3} - \Delta_r H_{\beta 2}) + \Delta[\text{HAla}^+] \Delta_r H_4 + \\ & + \Delta[\text{NiOH}^+] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w \} / c_{\text{KAla}}^\circ, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_2$  – тепловой эффект смешения (Дж/моль) раствора, содержащего нитрат никеля и аланинат калия с раствором аланината калия;  $\Delta[\text{NiAla}_2]$  и  $\Delta[\text{NiAla}_3^-]$  – изменение равновесных концентраций частиц  $\text{NiAla}_2$  и  $\text{NiAla}_3^-$  в ходе калориметрического опыта. Как показал расчет, в изучаемой системе при соотношении  $c_{\text{Ni}}^\circ : c_{\text{Ala}}^\circ = 1 : 2.5$ , в растворе протекает процесс образования комплекса  $\text{NiAla}_2$  на 90%, а комплекса  $\text{NiAla}_3^-$  на 9%. Также в системе протекает реакция (4), которая вносит вклад, примерно равный 2 кДж/моль.

Совместный расчет тепловых эффектов образования комплексов никеля(II) по соотношениям (7)–(9) позволил найти величины  $\Delta_r H_{\beta 1}$ ,  $\Delta_r H_{\beta 2}$  и  $\Delta_r H_{\beta 3}$ . Результаты расчета сведены в табл. 6.

Стандартные тепловые эффекты реакций образования аланинатных комплексов никеля(II) найдены графической экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению [26]

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (10)$$



где  $\Delta H$  и  $\Delta H^\circ$  – тепловые эффекты реакций комплексообразования иона никеля(II) с аминокпропионовой кислотой при фиксированной ионной силе и  $I = 0$ ;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, рассчитанная теоретически;  $b$  – эмпирический коэффициент.

На рисунке представлена графическая экстраполяция тепловых эффектов образования комплексов иона никеля(II) с аланинат-ионом по уравнению (10). Как можно видеть, точки удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты образования комплексов никеля(II) с  $\alpha$ -аланином при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по методу наименьших квадратов. Стандартные тепловые эффекты процессов комплексообразования в исследованной системе приведены в табл. 6.

Анализ полученных и литературных данных показал, что энтальпия образования комплекса  $\text{NiAla}_2$  удовлетворительно согласуется с данными [4, 12]; а энтальпия образования комплекса состава  $\text{NiAla}_3^-$  в пределах погрешности совпадает с данными [12]. Значение стандартной энтальпии процесса образования для комплекса состава  $\text{NiAla}^+$ , полученные методом прямой калориметрии, значительно отличаются от данных, приводимых в литературе. Это может быть связано с тем, что литературные данные получены косвенным методом по температурным рядам констант устойчивости и на фонах, отличных от нитрата калия.

Определенные в настоящей работе стандартные термодинамические характеристики реакций образования никелевых комплексов с анионом  $\alpha$ -аланина и стандартные термодинамические характеристики аланинат-иона [27] позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики образования комплексов никеля(II) с  $\alpha$ -аланином в водном растворе. Стандартные энтальпии образования частиц  $\text{NiAla}^+$ ,  $\text{NiAla}_2$  и  $\text{NiAla}_3^-$  в водном растворе в гипотетически недиссоциированном состоянии могут быть вычислены по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{NiAla}_n, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, \text{гип. недис.}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + n\Delta_f H^\circ(\text{Ala}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}) + \Delta H_{\beta_n}^\circ(298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\Delta H_{\beta_n}^\circ(298.15 \text{ K})$  – стандартные тепловые эффекты образования аланинатных комплексов никеля(II). Величина  $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}) = -52.17 \pm 0.38$  кДж/моль принята по данным [28, 29]. Результаты вычислений сведены в табл. 6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irving H., Pettit L. // J. Chem. Soc. 1963. P. 1546.
2. Martin R., Paris R // Bull. Soc. Chim. Fr. 1964. V. 80. P. 3170.
3. Jokl V. // J.Chromatography. 1964. V. 14. P. 71.
4. Sharma V., Mathur H., Kilkarni P. // Indian. J. Chem. 1965. V. 146. P. 475.
5. Leussing D., Hanna E. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 693, 696.
6. Ramel M., Paris M. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. P. 1359.
7. Anderson K., Greenhalgh W., Butler E. // Inorg. Chem., 1967. V. 6. P. 1056.
8. Martin R., Mosoni L. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. P. 2917.
9. Gergely A., Kiraly B., Nagypal I. et al. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 67. P. 133.
10. Gergely A., Sovago I., Nagypal I., Kiraly R. // Inorg. Chim. Acta, 1972. V. 6. P. 435.
11. Joshi J., Bhattacharya P. // Indian. J. Chem. 1975. V. 13. P. 88.
12. Enea O., Berthon G. // Thermochim. Acta. 1979. V. 33. P. 311.
13. Orenburg J., Fischer B., Sigel H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 785.
14. Cole A., Furnival C., Huang Z.-X. et al. // Inorg. Chim. Acta, 1985. V. 108. P. 165.
15. Rao A., Venkataiah P., Mohan M. et al. // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. P. 69.
16. Farkas E., Brown D., Cittaro R., Glass W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. P. 2803.
17. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1029.
18. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982.
19. Stack W., Skinner H. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1136.
20. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
21. Черников В.В. Дис... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988.
22. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219.
23. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
24. Perrin D. // J. Chem. Soc. 1964. № 10. P. 3644.
25. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
26. Васильев В.П., Ясинский Ф.Н. // Там же. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.
27. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Платоньчева О.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 79. № 10. С. 1588.
28. Васильев В.П., Васильева В.Н., Дмитриева Н.Г., Кокурин Н.И. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 1123.
29. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Васильева В.Н. и др. // Там же. 1986. Т. 31. Вып. 12. С. 3044.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546+547.313

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ  
СИСТЕМЫ ЦИКЛОГЕКСАН–ТЕТРАДЕКАН–*n*-ЭЙКОЗАН

© 2005 г. И. П. Калинина, А. Ю. Копнина, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет

E-mail: kalinina\_i@ramblev.ru

Поступила в редакцию 16.09.2003 г.

Экспериментально изучены поверхности ликвидусов трехкомпонентной системы циклогексан–тетрадекан–эйкозан. Определены характеристики моно- и неовариантных равновесий, а также экспериментальное и расчетное значение энтальпии плавления эвтектического состава.

В настоящее время в различных теплообменных устройствах широко используется принцип накопления тепла за счет теплоемкости рабочего тела [1–4]. Возрос интерес к низкотемпературным тепловым аккумуляторам, которые работают на веществах с фазовым переходом в области низких температур [5]. В качестве средне- и высокотемпературных рабочих тел в основном используются соли металлов, их смеси и сплавы, оксиды металлов [6]. В качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов могут служить различные химические соединения и индивидуальные вещества неорганического и органического происхождения. Перспективными веществами, используемыми в качестве аккумулирующей среды в тепловых аккумуляторах, могут быть *n*-алканы, циклические и ароматические углеводороды, а также их смеси, обладающие рядом ценных энергетико-эксплуатационных параметров [7]. Исследован ряд систем с участием циклогексана [8], тетрадекана [9], а также их смесей [10] – составы, которые можно использовать в качестве теплоаккумулирующих материалов и теплоносителей.

Цель настоящей работы – исследование трехкомпонентной системы циклогексан–тетрадекан(II) – *n*:эйкозан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования трехкомпонентной системы I–II–III применяли метод низкотемпературного дифференциального термического анализа (НДТА). Кривые нагревания и охлаждения составов изученных систем снимали на установке НДТА с помощью двухлинейного плоского самописца TZ 4620. Источником термо-ЭДС служила хромель-копелевая термопара, один спай которой был погружен в исследуемую смесь, а другой – находился в пробирке с эталонным индифферентным веществом (прокаленный порошкообразный оксид алюминия). Холодный

спай термопары находился в сосуде Дьюара, заполненном смесью воды и льда, имеющей температуру 0°C. В качестве усилителя термо-ЭДС дифференциальной термопары применяли фотоусилитель Ф 116/1. Чувствительность дифференциальной записи варьировалась магазином сопротивлений МСР–33. Смещение нулевой линии дифференциальной кривой осуществлялось источником регулируемости напряжения ИРН–64. Температуру определяли с точностью до ±0.2 К. Исследуемые составы охлаждали и нагревали в термокамере ТК–1. Исследования проводили в диапазоне температур от –40 до 60°C. Скорость охлаждения и нагревания составов 1–2 К/мин. Составы системы определяли с помощью микродозатора. Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах типа ВЛР–200 с точностью до 0.0003 г. Характеристики индивидуальных веществ соответствовали справочным данным [11, 12].

Использовали вещества I, II и III заводского изготовления квалификации “ч”. Чистота реактивов подтверждена методом газожидкостной хроматографии с помощью прибора ЦВЕТ–100 на капиллярных колонках 50 м × 0.25 мм и 25 м × 0.25 мм на кафедре “Технология общего и органического синтеза” Самарского государственного технического университета. Температура испарителя – 350°C, растворителем твердых углеводородов служил толуол.

В качестве исходных данных для экспериментального исследования трехкомпонентной системы использовали данные по двухкомпонентным системам, исследованные ранее авторами [10, 14]. Система I–II относится к эвтектическому типу. Состав эвтектики (мас. %): I – 75.03, II – 24.97. Температура плавления эвтектического состава составляет –22.5°C. Система I–III также относится к эвтектическому типу. Характеристика эвтектики: температура плавления равна –1.3°C при содержании компонентов (мас. %): I – 91.1, II – 8.9 [10]. Система II–III является эвтектической; эв-

тектика содержит 9.4 мас. % III, температура плавления 1.4°C [13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по двухкомпонентным системам нанесены на модель системы – концентрационный треугольник (рис. 1). С учетом этих данных в соответствии с правилами проекционного термографического метода (ПТМ) выбран политермический разрез  $e_2$ – $e_3$ , расположенный в поле кристаллизации III (рис. 1). Из диаграммы состояния данного разреза (рис. 2) определено соотношение I и III в тройной эвтектике E и температура плавления, равная –25.3°C.

Изучением разреза III –  $\bar{E}$  → E (рис. 1) определен состав эвтектики (мас. %): I – 74.3, II – 24.7, III – 1.0 (рис. 3). По разрезам 1 ([32% I и 68% II]–III), 2 ([67% I и 33% II]–III и 3 ([90% I и 10% II]–III) (рис. 4) определены по одинаковой температуре вторичной кристаллизации на каждом из разрезов кривых моновариантных равновесий (рис. 1).

По совокупности данных о внутренних разрезах (1–3), а также результатов исследования двухкомпонентных систем построены изотермы (0–35°C) и нанесены на остов составов (рис. 1). Преобладающее поле кристаллизации на проекции политермы кристаллизации соответствует наиболее тугоплавкому компоненту тройной системы III. Нонвариантному равновесию Ж ⇌ I + II + III соответствует эвтектика E при –25.3°C, моновариантным равновесиям Ж ⇌ I + III, Ж ⇌ II + III и Ж ⇌ I + II – линии  $e_1E$ ,  $e_2E$  и  $e_3E$  на фазовой диаграмме.

Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, на основе расчетных и экспериментальных данных определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава. Расчетным методом ее определяли по правилу аддитивности по уравнению:

$$\Delta H_{пл,е} = x_1\Delta H_{пл,1} + x_2\Delta H_{пл,2} + x_3\Delta H_{пл,3} \quad (1)$$

Здесь  $x_1, x_2, x_3$  – состав эвтектики, мас. %. Удельная энтальпия плавления эвтектического состава составила 146 Дж/г.

В ходе эксперимента определена энтальпия плавления трехкомпонентной системы. Для обработки экспериментально полученных данных использовали уравнение:

$$\Delta H_{пл,е} = \Delta H_{пл,1} T_e s m_1 / T_{пл,1} s_1 m \quad (2)$$

Здесь  $H_{пл,1}$  – энтальпия плавления эталонного вещества (n-ундекан), температура плавления которого близка к температуре плавления эвтектического состава, Дж/г;  $T_{пл,1}$  – его температура плавления, К;  $s_1$  и  $s$  – половина площади пика на кривой охлаждения соответственно чистого эталонного вещества и смеси, имеющей эвтектичес-

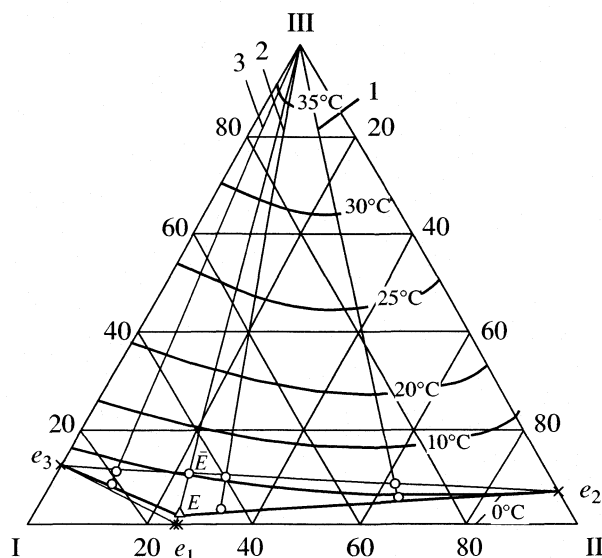


Рис. 1. Остов состава системы циклогексан(I)–тетрадекан(II)–эйкозан(III); 1 – (32% I и 68% II) – III, 2 – (67% I и 33% II) – III, 3 – [90% I и 10% II] – III.

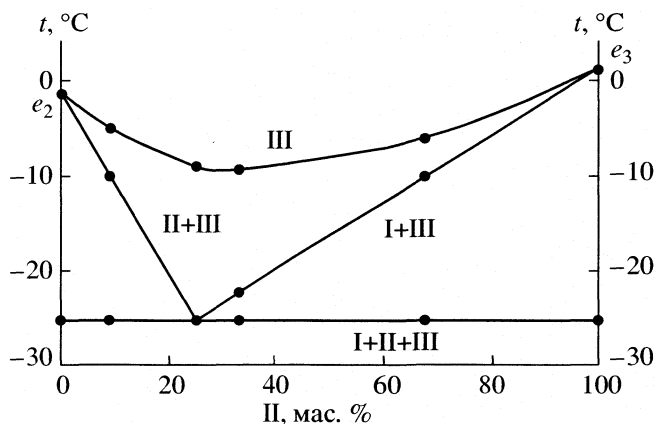


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза  $e_2$ – $e_3$ .

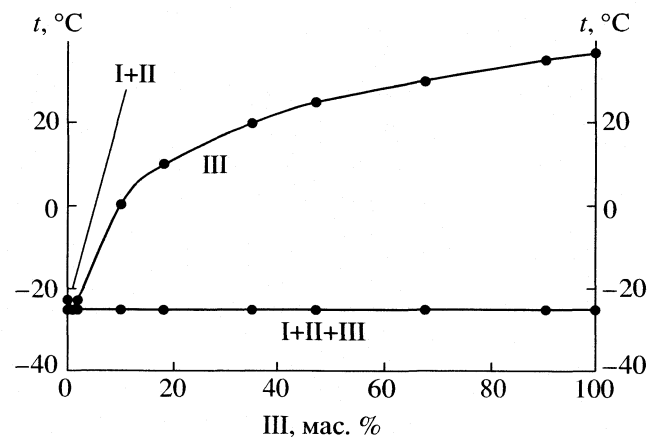


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза III –  $\bar{E}$  → E.

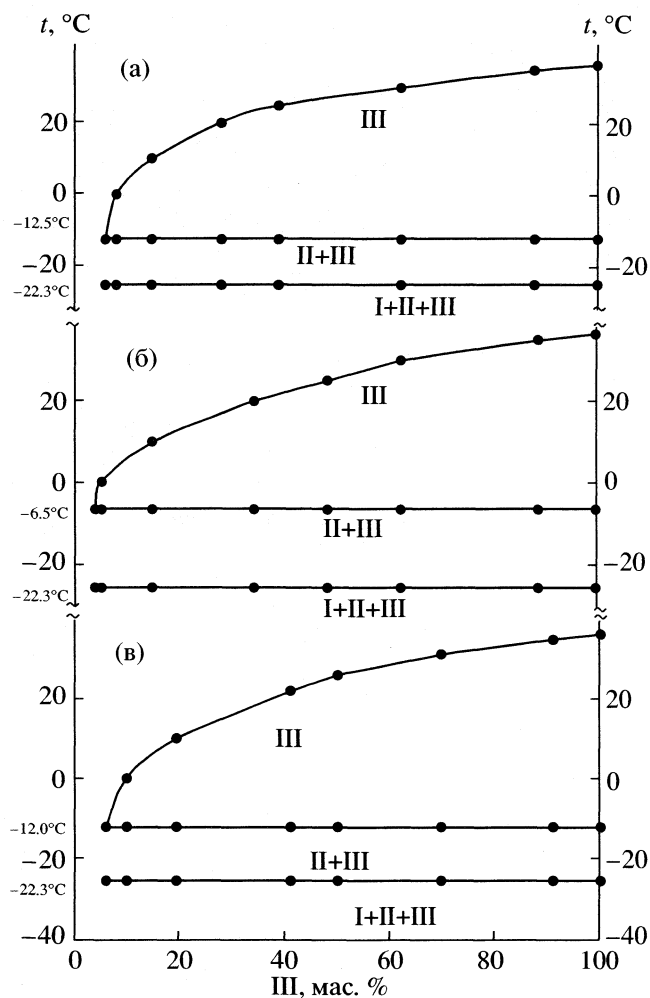


Рис. 4. Фазовые диаграммы разрезов 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

кий состав, мм<sup>2</sup>;  $m_1$  и  $m$  – масса соответствующих навесок, г;  $T_e$  – температура плавления эвтектического состава системы, К.

Экспериментально найденная величина удельной энтальпии плавления эвтектического состава составила 116 Дж/г. Отклонение 20% между расчетной и экспериментальной величинами энтальпии плавления эвтектического состава показывает, что данная трехкомпонентная система является неидеальной.

Проведенные исследования показали, что трехкомпонентная система I–II–III относится к эвтектическому типу и имеет температуру эвтектики

–25.3°C и удельную энтальпию плавления 116 Дж/г и может применяться в качестве теплоаккумулирующего материала, так же как некоторые парафиновые углеводороды [15]. Например, *n*-тридекан используется в качестве накопителя тепла в системе регулирования температуры охлаждения скафандров [16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levitskij E.A., Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Parmn V.N.* // Sol. Energy Mater and Sol Cells. 1996. V. 44. № 3. P. 219.
2. *Данилин В.Н., Шабалина С.Г.* // Изв. вузов. Пищ. технология. 1996. № 1–2. С. 47.
3. *Данилин В.Н.* // Технол. Сер. Конструкции из композицион. матер. 1995. № 3–4. С. 3.
4. Пат. 2117881 (1998). Россия // № 94019250/06. Бюл. № 23.
5. *Saborio Savador Aceres, Nakamura Hajime, Reistand Goldon* // J. Chem. Eng. Jap. 1994. V. 27. № 6. P. 779.
6. *Ковьялянский Я.А., Старостенко Н.Н., Смирнов И.А., Медведкова Е.А.* // Энерг. стр-во. 1993. № 10. С. 15.
7. *Данилин В.Н., Доценко С.П., Боровская Л.В. и др.* // Технол. Сер. Конструкции из композиционных материалов. 1995. № 3–4. С. 16.
8. *Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 11. С. 1921.
9. Пат. 95104609/04 (1996) Россия // № 95104609/04. Бюл. № 27.
10. *Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 5. С. 84.
11. *Татевский В.М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1959. С. 197–199.
12. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
13. *Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т.* // Тр. Республиканской научно-технической конференции молодых ученых “Химические науки. Химические технологии”. Самара, 1999. С. 14.
14. *Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т.* Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах из *n*-алканов. Самара: СамГТУ, 1997. С. 55–60.
15. Пат. 2126813 Россия // № 96102976. Заявл. 15.02.96 г. Опубл. 27.02.99 г., Бюл. № 6.
16. *Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Роцин Ю.Н.* Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7+532.783+543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕДЕЛЬНО  
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕМЕЗОГЕНОВ В БИНАРНОЙ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ, ОБРАЗОВАННОЙ  
ДИСКОГЕННЫМИ И СТЕРЖНЕОБРАЗНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ**

© 2005 г. Е. П. Соколова\*, Л. А. Онучак\*\*, И. М. Муханова\*\*, А. А. Колесова\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

\*\*Самарский государственный университет, Химический факультет

E-mail: esok@evergreen.spb.ru, sokolova@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Рассмотрена роль стерических факторов – ван-дер-ваальсовых объемов и анизотричности молекул – при статистико-термодинамической интерпретации экспериментальных данных о предельных коэффициентах активности ( $\gamma_i^\infty$ ) немезогенов ароматического строения, растворенных в дискотическом нематическом жидком кристалле и в его смеси с каламитным нематиком. Установлено, что при одинаковых значениях приведенных температур значения  $\gamma_i^\infty$  и параметры ориентационного порядка примеси в смешанной мезофазе меньше, чем в индивидуальном мезогене. Показано, что отрицательные отклонения от идеальности больше для растворов немезогенов с меньшим объемом молекулы, причем соотношение молекулярных объемов компонентов вносит больший вклад, чем фактор, обусловленный изменением формы примесной молекулы при постоянстве ее объема. Сделан вывод, что указанные расчетные тенденции в поведении  $\gamma_i^\infty$  находятся в качественном соответствии с экспериментально установленными.

Важное направление исследований жидких кристаллов (ЖК), содержащих в качестве примесей немезоморфные компоненты, заключается в установлении взаимосвязи их параметров порядка с химическим строением молекул, а также с отдельными составляющими межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным немезогеном [1–7, и цитированная там литература]. Согласно выводам многих работ этого цикла, в механизме дальнего ориентационного упорядочения существенная роль принадлежит короткодействующим силам взаимодействия. В то же время подчеркивается, что для детальной интерпретации экспериментальных данных необходима разработка сложной проблемы, связанной с учетом моментов локальных зарядовых распределений взаимодействующих молекул [7].

Наряду с ориентационными характеристиками, источником информации о макроскопических проявлениях взаимодействий разнородных молекул в свойствах примесных мезофаз являются предельные значения их термодинамических параметров [4, 5, 8–16]. Больше число исследований посвящено температурным зависимостям предельных коэффициентов активности,  $\gamma_i^\infty$  ( $\gamma_i \rightarrow 1, y_i \rightarrow 1$ ;  $i$  – индекс компонента,  $y_i$  – мольная доля) немезогенов разных химических классов, растворенных

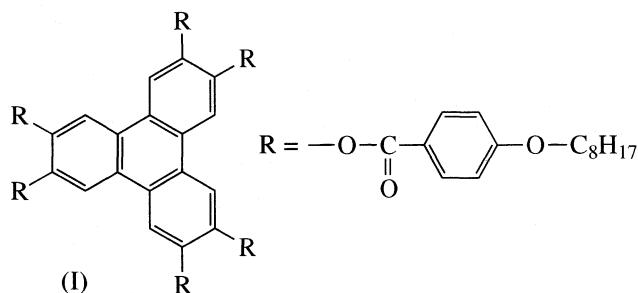
в однокомпонентных и бинарных ЖК нематического [8–14] и смектического (А) типов [14–16]. Данные о  $\gamma_i^\infty(T)$  используются для установления качественных корреляций между избыточными термодинамическими функциями и молекулярными (геометрическими, электронными, конформационными) параметрами компонентов. Очевидно, что эта информация представляет значительный интерес для развития и апробации молекулярно-статистических моделей смешанных мезофаз. Кроме того, такие исследования важны и для расширения аналитических возможностей жидкокристаллических сорбентов, используемых в газо-жидкостной хроматографии [8–11].

В работах данного направления в основном изучались смеси на основе нематических каламитных ЖК, образованных удлиненными молекулами. Для дискотических нематиков характерна дискообразная форма молекул, наличие у них длинных периферийных радикалов [17–20]. Такие ЖК отличаются от каламитиков локальной симметрией, особенностями перехода между нематической дискотической ( $N_D$ ) и изотропной (I) фазами: низкими значениями параметра порядка и энтропии фазового превращения [3, 21, 22].

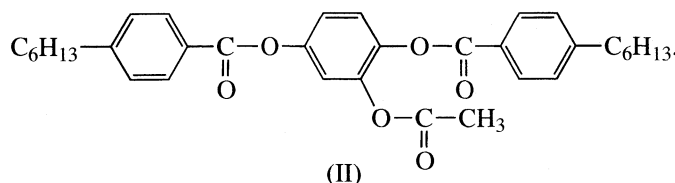
Последовательное описание свойств дискотических ЖК на микроскопическом уровне подра-

зумеает учет взаимосвязи ориентационных и внутримолекулярных степеней свободы [22], что, однако, сопряжено со значительными трудностями при рассмотрении коллективных взаимодействий молекул. При исследовании особенностей межмолекулярных корреляций в  $N_D$ -фазе находят применение модели ансамблей из жестких сплюснутых частиц [21, 23–25]. В задачу данной работы входит статистико-термодинамическое изучение свойств немезогенов, растворенных в дискотической нематической фазе; модельные аналоги молекул представлены частицами разного размера и формы. Используется атермическая модель нематического флюида из параллелепипедов с непрерывными трансляционными координатами, точность уравнения состояния которого определяется третьим порядком у-разложения ( $\gamma = \eta/(1 - \eta)$ ;  $\eta$  – доля заполненного объема) [26]. Ранее эта модель применялась для рассмотрения устойчивости полей нематических фаз разной симметрии в смесях молекул стержнеобразной и пластинчатой формы [25, 27], в исследованиях термодинамических свойств примесных каламитных нематиков [28].

Цель работы состоит в сравнительной характеристике  $\gamma_i^\infty$  немезогенов ароматического строения с позиций представлений о стерических взаимодействиях как факторе, определяющем особенности ориентационной упорядоченности нематических смесей; в качестве ЖК растворителей рассматриваются дискотический нематический ЖК (НЖК) и его смесь с каламитным нематиком. Обсуждаются термодинамические характеристики, полученные в [29] методом газо-жидкостной хроматографии для  $N_D$ -фаз, ЖК компонентами которых являются дискотический 2,3,6,7,10,11-гексакис(4-*n*-октилоксибензоилокси)трифенилен



и каламитный НЖК 2-ацетилгидроксихинона-бис-[4-*n*-гексилбензоат]



ЖК I образует дискотическую, ЖК II – каламитную нематические фазы в интервале температур 165–242°C, 77–87.2°C соответственно. Как установлено методом поляризационной микроскопии из наблюдения текстур фазы  $N_D$ , компонент II смешивается с ЖК I при условиях эксперимента: в интервале температур 165–185°C и составе 90 мол. % дискотического мезогена. В качестве немезогенов рассмотрены бензол (В), толуол ( $V_m$ ), этилбензол ( $V_e$ ), *мета*-( $X_m$ ) и *пара*-( $X_p$ ) ксилолы. Эти арены имеют близкое химическое строение, что позволяет сделать сравнительную оценку вклада в предельные термодинамические характеристики растворов ЖК, который обусловлен объемом и геометрией примесных молекул.

## ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Нематический раствор описывается смесью частиц в виде прямоугольных призм, осесимметричных пластинчатых (дискотик, компонент 1) и двухосных вытянутых (каламитик, компонент 2), и немезогена (3) в качестве растворенного вещества. Частица сорта  $k$  имеет объем  $v_k$  и ребра

$A_1^{(k)} \geq A_2^{(k)} > A_3^{(k)}$ , вдоль которых направлены единичные векторы  $\mathbf{e}_i^{(k)}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) молекулярных осей координат. Грани частиц параллельны осям  $X, Y, Z$  неподвижной системы координат. Функции распределения молекул по ориентации представляются набором значений  $\{s_{\alpha k}\}$  ( $\sum_{\alpha} s_{\alpha k} = 1$ ), где  $s_{\alpha k} = N_{\alpha k}/N_k$  – доля частиц сорта  $k$  с ориентацией  $\alpha$ ; для двухосных молекул  $\alpha = 1, \dots, 6$ .

Допустим, что в фазе  $N_D$ , обогащенной компонентом 1, направление преимущественного ориентирования ( $\mathbf{n}$ ) коротких осей одноосных пластин совпадает с осью  $Z$ . Ориентационная упорядоченность компонента  $k$ , состоящего из молекул симметрии  $D_{2h}$ , описывается диагональной бесследовой матрицей  $S_{ii}^{(k)} = \langle 3\cos^2(\mathbf{n}, \mathbf{e}_i^{(k)}) - 1 \rangle / 2$ , ( $i = 1, 2, 3$ ), где угловые скобки характеризуют статистическое среднее [1, 2]. Упорядочение молекул описывается параметрами  $S^{(k)} = S_{33}^{(k)}$  и  $D^{(k)} = S_{22}^{(k)} - S_{11}^{(k)}$ ; для осесимметричных молекул  $D^{(k)} = 0$ . Для фазы  $N_D$  ориентации  $\alpha$  частиц удобно нуме-

ровать таким образом, что  $\alpha = 2i - 1, 2i$ , если  $|\mathbf{ne}_i^{(k)}| = 1$ . В этом случае  $s_{1k} = s_{2k} < s_{3k} = s_{4k} < s_{5k} = s_{6k}$ , и параметры порядка имеют вид  $S^{(k)} = 3s_{5k} - 1/2$  и  $D^{(k)} = 3(s_{3k} - s_{1k})$

В задачи работы входит установление взаимосвязи предельных коэффициентов активности немезогена ( $\gamma_3^\infty$ ) с характеристиками упорядочения фазы  $N_D$  и входными параметрами модели – отношениями объемов частиц,  $v_3/v_1, v_2/v_1$ , и факторами анизотричности  $\Gamma_1^{(k)} = A_1^{(k)}/A_2^{(k)}, \Gamma_2^{(k)} = A_2^{(k)}/A_3^{(k)}$ . Согласно термодинамическому определению  $kT \ln \gamma_3^\infty = \lim_{y_3 \rightarrow 0} (\mu_3^M - kT \ln y_3) - \mu_3^0$ , где  $\mu_3^M$ ,  $\mu_3^0$  – химические потенциалы компонента 3 в смеси и в чистом состоянии при тех же условиях. Вклады в функции  $\mu_3^M$  и  $\mu_3^0$ , обусловленные стericкими взаимодействиями молекул, рассчитываются из уравнения состояния нематической  $k$ -компонентной смеси прямоугольных призм, полученного в [26]

$$\frac{Pa^3}{kT} = \frac{1}{(\bar{V}-1)} \sum_k^i \frac{\Phi_k}{v_k} + \frac{1}{(\bar{V}-1)^2} \sum_{i=1}^3 a_i b_i + \frac{2}{(\bar{V}-1)^3} \prod_{i=1}^3 a_i, \quad (1)$$

где  $\bar{V} = V/\sum_l N_l v_l$ ,  $V$  – объем системы,  $\Phi_k = N_k v_k / \sum_l N_l v_l$  – объемная доля частиц сорта  $k$ ,  $a^{(i)} \equiv \sum_k \Phi_k \sum_\alpha s_{\alpha k} f_{\alpha k}^{(i)}$ ,  $b^{(i)} \equiv \sum_k \Phi_k \sum_\alpha s_{\alpha k} f_{\alpha k}^{(i)} / f_k$ ;  $\eta = 1/\bar{V}$  – плотность,  $f_{\alpha k}^{(i)}$  – длина (в единицах длины  $a$ ) ребра частицы сорта  $k$  с ориентацией  $\alpha$  вдоль направления  $i$ ,  $f_k = v_k/a^3$ .

Посредством стандартных преобразований из (1) может быть получено выражение для  $\gamma_3^\infty$  растворенного немезогена в нематической фазе

$$\ln \gamma_3^\infty = \ln \left[ \frac{(\bar{V}_3 - 1) s_{\alpha 3}^\infty v_3}{(\bar{V}_{12} - 1) s_{\alpha 3}^0 \bar{V}} \right] + \frac{1}{\bar{V}_{12} - 1} \sum_{i=1}^3 \left( f_{\alpha 3}^{(i)} a_{12}^{(i)} + \frac{f_3}{f_{\alpha 3}} b_{12}^{(i)} \right) - \frac{1}{\bar{V}_3 - 1} \sum_{i=1}^3 \left( f_{\alpha 3}^{(i)} a_3^{(i)} + \frac{f_3}{f_{\alpha 3}} b_3^{(i)} \right) + \quad (2)$$

$$+ \frac{1}{(\bar{V}_{12} - 1)^2} \prod_{i=1}^3 a_{12}^{(i)} \sum_{i=1}^3 \frac{f_3}{f_{\alpha 3}} \frac{1}{a_{12}^{(i)}} - \frac{1}{(\bar{V}_3 - 1)^2} \prod_{i=1}^3 a_3^{(i)} \sum_{i=1}^3 \frac{f_3}{f_{\alpha 3}} \frac{1}{a_3^{(i)}}$$

где  $\bar{v} = y_1 v_1 + y_2 v_2$ , нижние индексы 12 и 3 у  $\bar{V}, a^{(i)}, b^{(i)}$  указывают, что эти характеристики рассчитываются для бинарного (или однокомпонентного) ( $\Phi_1 \leq 1, \Phi_3 = 0$ ) растворителя и, соответственно, для чистого немезогена;  $s_{\alpha 3}^0 = 1/6$  для изотропной фазы немезогена в стандартном состоянии.

Термодинамические свойства смесей и чистого немезогена рассчитываются в терминах относительных температур  $t^* = T/T_{NI}^{(1)} = \Phi_{NI}^{(1)}/\Phi^{(1)}$ , где  $\Phi^{(1)} = P v_1 / kT$  – приведенное давление компонента 1, величины с индексом NI относятся к точке фазового перехода нематик  $N_D$  – изотропная жидкость. Процедура расчета параметров порядка компонентов 1 и 2 смешанной нематической фазы  $N_D$  описана в [25, 27]. Вычисление величин  $s_{\alpha 3}^\infty$ , характеризующих ориентационную упорядоченность немезогена в фазе  $N_D$ , производится на основе уравнения (2) и условия нормировки:  $2(s_{13}^\infty + s_{33}^\infty + s_{53}^\infty) = 1$ . Здесь учитывается также, что при равновесном распределении по ориентациям  $\mu_3^M = \mu_{\alpha 3}^M$  ( $\alpha = 1, \dots, 6$ ), где  $\mu_{\alpha 3}^M$  – химический потенциал на частицу сорта 3 с ориентацией  $\alpha$ . При расчете функций  $\gamma_3^\infty$  при заданных значениях  $t^*$  определяется плотность чистого немезогена при тех же условиях.

Для нахождения геометрических характеристик модельных аналогов исследуемых компонентов привлекалась программа HyperChem 7 (Evaluation Core, на основании Temporary License). Равновесная конфигурация молекул ЖК II и немезогенов строилась методом AM1, для дискретического нематика применялся метод молекулярной механики MM+. Предполагалось, что алкильные радикалы мезогенных молекул находятся в *транс*-конформации. Для определенности в качестве значений молекулярных объемов ( $v$ ) рассматривались ван-дер-ваальсовы объемы, хотя в случае молекул с пространственно-разветвленной структурой их эффективный объем превышает значения  $v$  вследствие стерического экранирования части поверхности молекул для взаимодействия с другими молекулами. Факторы анизотропии молекулярной формы определялись из отношений  $\Gamma_1 = l_1/l_2, \Gamma_2 = l_2/l_3$ , где  $l_1, l_2$  и  $l_3$  принимались равными сумме проекций центров

**Таблица 1.** Предельные коэффициенты активности ( $\gamma^\infty$ ) при  $t^* = 0.867$  и избыточная парциальная молярная энтропия ( $\Sigma_\infty^E$ ) немезогенов при бесконечном разбавлении в фазе  $N_D$  ЖК I и в смеси I–II состава  $y_1 = 0.905$  [29]

Немезоген	ЖК I		Смесь I–II	
	$\gamma_i^\infty$	$\Sigma_\infty^E/(kN_A)$	$\gamma_i^\infty$	$\Sigma_\infty^E/(kN_A)$
Бензол	$0.23 \pm 0.01$	-8.8	$0.10 \pm 0.01$	7.2
Толуол	$0.29 \pm 0.02$	0.6	$0.15 \pm 0.01$	6.3
Этилбензол	$0.35 \pm 0.02$	1.4	$0.21 \pm 0.01$	5.4
мета-Ксилол	$0.33 \pm 0.02$	2.2	$0.21 \pm 0.01$	4.9
пара-Ксилол	$0.31 \pm 0.02$	2.6	$0.21 \pm 0.01$	5.1

**Таблица 2.** Геометрические характеристики и дипольные моменты модельных аналогов каламитного НЖК и немезогенов

Компонент	$v, \text{нм}^3$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\mu, \text{Д}$
R	0.5238	3.95	1.10	3.42
B	0.0850	1	2.06	0
$B_m$	0.1032	1.26	1.58	0.23
$B_e$	0.1203	1.41	1.37	0.25
$X_p$	0.1200	1.42	1.58	0
$X_m$	0.1200	1.37	1.58	0.26

крайних атомов на главные оси инерции  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ , по отношению к которым моменты инерции  $I_1 < I_2 < I_3$ . (Для рассматриваемой конфигурации молекулы ЖК II моменты инерции  $I_1, I_2, I_3$  (в  $10^{-37}$  г/см<sup>2</sup>) равны 2.106, 53.24, 53.86, соответственно, значения  $l_1, l_2$  и  $l_3$  (в  $10^{-8}$  см) составляют 33.72, 8.53 и 7.79.) При построении геометрических аналогов молекул толуола, этилбензола и ксилолов использовались значения  $l_2 = 6.66$  – ширина бензольного кольца,  $l_3 = 4.21$  – диаметр метильной группы (для молекул  $B_m, X_m, X_p$ ),  $l_3 = 5.14$  – диаметр этильной группы для  $B_e$ . Для бензола принималось, что  $l_3 = 3.42$  – толщина бензольного кольца,  $l_1 = l_2 = 7.04$  – полусумма расстояний между атомами H в 1,3- и 1,4-положениях, с учетом радиуса атома. Объемы частиц и отношения длин ребер,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , прямоугольных призм, выбранных в качестве моделей молекул ЖК II и немезогенов, приведены в табл. 1; линейные размеры этих частиц определяются из соотношений  $A_3 = (v/(\Gamma_1 \Gamma_2^2))^{1/3}$ ,  $A_1 = A_2 \Gamma_1$ ,  $A_2 = A_3 \Gamma_2$ .

Дискообразная молекула ЖК I обладает поворотной осью симметрии третьего порядка и имеет гибкие периферийные радикалы, которые характеризуются высокой конформационной подвиж-

ностью и выходят из плоскости трифениленового остова [3]. Особенности ее структуры, как и молекул других дискотических ЖК, не позволяют однозначно определить факторы их анизотричности при аппроксимации твердым телом. В данном расчете молекула ЖК I аппроксимировалась пластиной симметрии  $D_{4h}$ , причем рассматривались два варианта модели с использованием значений параметра  $\Gamma_1$ , равных 1/4 и 1/5. Ван-дер-ваальсов объем молекулы I согласно расчету методом ММ<sup>+</sup> составляет 1.660 нм<sup>3</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно экспериментальным результатам [29] характерной особенностью примесных ЖК на основе дискотического нематика I являются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Это следует из табл. 1, где представлены значения  $\gamma_i^\infty$  аренов B,  $B_m, B_e, X_m$  и  $X_p$  при 170°C ( $t^* = 0.867$ ) в фазе  $N_D$ , образованной ЖК I, а также его смесью (90.5 мол. %) с каламитным ЖК II. Значения  $\gamma_i^\infty$  каждого из немезогенов при переходе от фазы  $N_D$  индивидуального ЖК I к смеси ЖК существенно уменьшаются. В большинстве ранее исследованных примесных жидкокристаллических систем отрицательные отклонения от идеальности не установлены; значения  $\gamma_i^\infty < 1$  были обнаружены для ряда алканов и аренов, растворенных в нематическом “bi-swallow-tailed” ЖК бис[2,2-ди-(*n*-гексилосикарбонил)этинил] фениловом эфире 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты [30]. В то же время, как и для ранее исследованных примесных ЖК [8, 10, 16], значения  $\gamma_i^\infty$  в случае соединений сходной химической природы уменьшаются при уменьшении объема молекулы, в данном случае для аренов B,  $B_m, B_e$ . Кроме того, для растворов, в которых растворителем является чистый ЖК I, величины  $\gamma_i^\infty$  возрастают в ряду соединений  $B_e, X_m$  и  $X_p$ , молекулы которых имеют одинаковый объем, но разную форму. При переходе к смешанной мезофазе, как следует из табл. 1, эффект изменения формы молекул этих аренов не сказывается на значениях  $\gamma_i^\infty$ .

В табл. 1 приведены также значения избыточной парциальной энтропии,  $\Sigma_\infty^E$  немезогенов, рассчитанные согласно стандартной процедуре из линейных зависимостей  $\ln \gamma_i^\infty (1/T)$  для интервала температур 167–185°C. Значения  $\Sigma_\infty^E$  для всех немезогенов увеличиваются при переходе от чистого ЖК растворителя к смешанной мезофазе. Однако корреляция  $\Sigma_\infty^E$  с объемом растворен-



**Таблица 3.** Характеристики перехода N-I модельных НЖК – флюидов стержней (R) и пластин (P)

НЖК	$\Phi^{(k)}$	$\bar{\eta}$	$(\Delta\eta/\bar{\eta}) \times 10^2$	$S^{(k)}$	$D^{(k)}$	$\Sigma_{NI}/k$
R	1.81305	0.32576	5.071	0.7023	0.0295	0.2824
P <sub>1</sub>	1.64766	0.30952	2.742	0.4894	0	0.1460
P <sub>2</sub>	1.02479	0.24883	4.158	0.5248	0	0.1713

**Таблица 4.** Относительные плотности, параметры порядка компонентов, образованных пластинами (P) и стержнями (R), в фазе N<sub>D</sub> для разных значений приведенных температур и состава смеси. Характеристики для смеси P<sub>2</sub> + R выделены курсивом

$t^*$	$\bar{\eta}$	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$	$D^{(2)}$	$\bar{\eta}$	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$	$D^{(2)}$
		<i>y<sub>p</sub> = 0.9</i>				<i>y<sub>p</sub> = 0.8</i>		
0.85	0.3352	0.721	0.186	0.454	0.3215	0.606	0.155	0.385
	<i>0.2756</i>	<i>0.739</i>	<i>0.172</i>	<i>0.438</i>	<i>0.2602</i>	<i>0.588</i>	<i>0.134</i>	<i>0.340</i>
0.80	0.3458	0.783	0.203	0.484	0.3329	0.708	0.181	0.442
	<i>0.2865</i>	<i>0.802</i>	<i>0.190</i>	<i>0.466</i>	<i>0.2725</i>	<i>0.711</i>	<i>0.163</i>	<i>0.408</i>

ных молекул в этих случаях имеет противоположный характер, что свидетельствует о сложной взаимосвязи макроскопических проявлений притягивательных и отталкивательных взаимодействий молекул обоих ЖК, которая сказывается на термодинамических свойствах растворенных немезогенов.

Рассмотрим результаты вычислений предельных термодинамических характеристик примесных немезогенов и параметров ориентационного упорядочения компонентов, полученных для атермических модельных аналогов рассматриваемых систем. В табл. 3 и 4 приведены свойства мезофаз, рассмотренных в качестве растворителей. В табл. 3 показаны характеристики фазового перехода N-I ( $\Phi$ ,  $\bar{\eta} = (\eta_N + \eta_I)/2$  – средняя плотность  $\Delta\eta/\bar{\eta} = (\eta_N - \eta_I)/\bar{\eta}$  – скачок плотности, параметры порядка,  $\Sigma_{NI}/k$  – приведенная энтропия) ЖК I и II, образованных пластинами (P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>) и стержнями (R); их размеры указаны в табл. 2. Относительно низкие плотности  $\bar{\eta}$ , а также высокие значения  $S$  для каламитика R и  $\Delta\eta/\bar{\eta}$  для обоих компонентов могут быть следствием как дискретности функции распределения по ориентациям, так и способа учета коллективных взаимодействий частиц [25, 31]. Параметр  $D$  для флюида R со слабо выраженной двуосностью молекул является малым; он отражает различие в среднем в ориентациях средних и коротких осей стержнеобразных частиц на направление директора  $\mathbf{n}$ , формируемого в каламитиках их продольными осями. Из данных табл. 3 видно также, что для системы P<sub>1</sub> параметры перехода  $S$  и  $\Sigma_{NI}/k$  ниже, чем для флюида из стержней R, имеющих близкую анизометричность формы:

$\Gamma_1^{(R)} \approx 4$ ,  $\Gamma_1^{(P_1)} = 1/4$ . Различие в свойствах этих нематических флюидов в данном случае обусловлено стерическими локальными корреляциями сплюснутых молекул; оно проявляется в моделях, использующих более точное приближение, чем второе вириальное [25, 31].

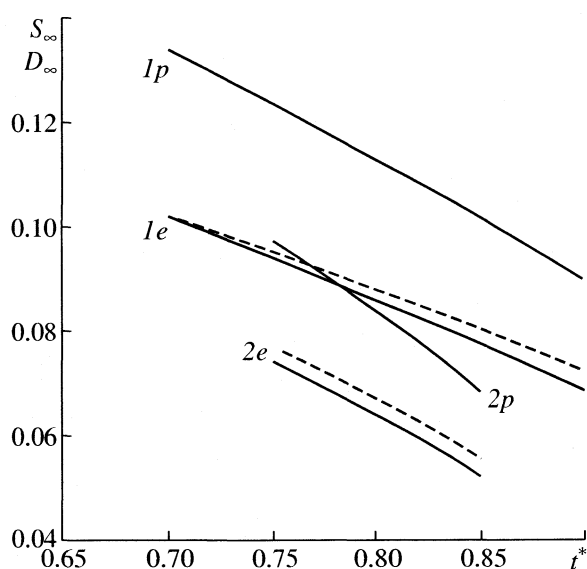
Ориентационные свойства и плотности двух смешанных N<sub>D</sub> фаз P<sub>1</sub>-R и P<sub>2</sub>-R состава  $y_p = 0.8$  и  $y_p = 0.9$  (табл. 4) рассчитаны при двух значениях приведенных температур  $t^* = \Phi_{NI}^{(1)}/\Phi^{(1)}$  в областях устойчивости полей фаз N<sub>D</sub>; значения  $t^*$  определяются в терминах приведенного давления  $\Phi_1$  компонентов P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>. Компонент R при температурах перехода N<sub>D</sub>-I флюидов P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>, используемых при аппроксимации ЖК I, является изотропным; это следует из соотношения  $T_{NI}^{(1)}/T_{NI}^{(2)} = (\Phi_{NI}^{(2)}/\Phi_{NI}^{(1)})(v_1/v_2)$ , выполняемого при постоянстве давления, и данных табл. 2 и 3. Здесь это соответствует условиям обсуждаемого эксперимента. Параметры порядка обоих компонентов, как это следует из табл. 4, уменьшаются с ростом  $t^*$  и с увеличением концентрации компонента II. Отметим, что параметр  $D^{(2)}$  компонента R в фазе N<sub>D</sub>, директор которой формируется короткими осями пластин, характеризует различие тенденций в ориентациях средней и продольной осей стержнеобразных молекул на направление  $\mathbf{n}$ .

Результаты расчета предельных коэффициентов активности ( $\gamma_i^\infty$ ) и параметров порядка  $S_\infty$ ,  $D_\infty$  немезогенов, растворенных в однокомпонентных ЖК из пластин P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>, а также в смешанной фазе N<sub>D</sub> состава  $y_p = 0.8$ , показаны в табл. 5. Как видно из этих данных, для всех немезогенов установлено,

**Таблица 5.** Параметры порядка и коэффициенты активности немезогенов при  $t^* = 0.8$ , растворенных в однокомпонентных флюидах пластин  $P_1, P_2$  (\*) и в смеси пластин и стержней состава  $y_p = 0.8$  (выделены курсивом)

Немезоген	$S_\infty$	$D_\infty$	$\gamma_i^\infty$
B	0.1106	0.0001	0.7093
	<i>0.0820</i>	<i>0.0001</i>	<i>0.6807</i>
$B_m$	0.0956	0.0567	0.7439
	<i>0.0711</i>	<i>0.0433</i>	<i>0.7106</i>
$B_e$	0.0860	0.0883	0.7772
	<i>0.0642</i>	<i>0.0675</i>	<i>0.7381</i>
$X_p$	0.1129	0.0892	0.7829
	<i>0.0842</i>	<i>0.0686</i>	<i>0.7444</i>
$X_m$	0.1098	0.0806	0.7814
	<i>0.0819</i>	<i>0.0619</i>	<i>0.7429</i>
$X_p$ (*)	0.1044	0.0850	0.8266
	<i>0.0736</i>	<i>0.0619</i>	<i>0.7613</i>
$X_m$ (*)	0.1016	0.0768	0.8251
	<i>0.0715</i>	<i>0.0559</i>	<i>0.7599</i>

что  $\gamma_i^\infty < 1$ . Отметим, что такие свойства обнаруживают и изотропные атермические молекулярные флюиды, образованные твердыми частицами разного размера и формы [32]. Согласно выпол-



**Рис. 1.** Параметры порядка  $S_\infty$  (сплошные линии) и  $D_\infty$  (штриховые линии) как функции приведенной температуры для немезогенов  $B_e, X_p$  в фазе  $N_D$  чистого флюида  $P_1$  (1e, 1p) и в смеси  $P_1 + R$  (2e, 2p) (зависимости  $D_\infty(t^*)$  для  $B_e$  и  $X_p$  практически совпадают).

ненным в [32] расчетам предельных коэффициентов активности, объемных эффектов смешения и других термодинамических функций, на величину отклонений от идеального поведения в наибольшей степени сказывается различие в молекулярных объемах компонентов, в то время как эффект изменения формы молекул выражен менее значительно и проявляется в плотных средах. Вклад энтропийного фактора, обусловленного смешением частиц разного объема, принимался во внимание и при качественной интерпретации значений  $\gamma_i^\infty$  для серий немезогенов, растворенных в каламитных нематических ЖК [10]. Для обсуждаемых систем, согласно табл. 5, предельные коэффициенты активности уменьшаются при уменьшении объема молекулы в ряду  $B_e, B_m, B$ , а также — для всех модельных немезогенов — при переходе от индивидуальных флюидов пластин к смесям  $P + R$  в качестве смешанного дискотического нематика. В соответствии с этим результатом можно видеть, что, хотя расчетные значения  $\gamma_i^\infty$  для атермических систем, где учитываются только стерические взаимодействия, существенно выше экспериментальных (табл. 1), имеется определенная качественная аналогия указанных тенденций в поведении  $\gamma_i^\infty$  в расчете и опыте.

В смешанной мезофазе параметры порядка  $S_\infty, D_\infty$  немезогена меньше по сравнению со значениями в однокомпонентном флюиде пластин для одинаковых приведенных температур (табл. 5). Это иллюстрируется и рис. 1, где показаны зависимости  $S_\infty(t^*), D_\infty(t^*)$  для модельных аналогов *пара*-ксилола и этилбензола, растворенных в фазе  $N_D$  чистого и смешанного растворителя. Такое поведение характеристик упорядочения немезогенов, по-видимому, можно объяснить тем, что в дискотическом нематическом флюиде  $P$  растворяется каламитный нематик, являющийся изотропным в исследуемом интервале значений приведенных температур.

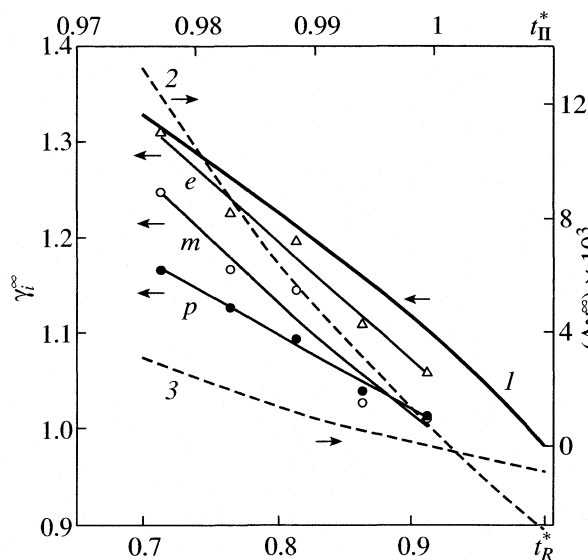
Из табл. 5 также следует, что в системах, содержащих флюид  $P_2$ , значения  $\gamma_i^\infty$  немезогенов  $X_p, X_m$  выше, а параметры порядка ниже, чем в более плотных системах, включающих пластинчатые молекулы  $P_1$  с меньшей анизотричностью. Отметим, что увеличение отклонений от идеального поведения вплоть до положительных значений  $\gamma_i^\infty$  растворенного компонента может наблюдаться и в изотропных атермических флюидах, где один из компонентов образован твердыми частицами с сильно выраженной анизотричностью формы [32].

В то же время обращает на себя внимание обстоятельство, что используемый подход не поз-

воляет объяснить уменьшение значений  $\gamma_i^\infty$  в ряду этилбензол – *мета*-ксилол – *пара*-ксилол для чистого ЖК I, как растворителя, и идентичность  $\gamma_i^\infty$  для этих немезогенов в смеси ЖК I и II, обнаруженные в опыте. Это, в частности, может быть следствием атермического характера модели, неучетом взаимодействия дипольных моментов этилбензола и *мета*-ксилола с локальными зарядовыми распределениями дискогенной молекулы. О сложности интерпретации термодинамических свойств исследуемых смесей говорит и тот факт, что значения избыточных парциальных энтропий исследованных немезогенов в чистом и смешанном ЖК растворителях существенно различаются (табл. 1), хотя экспериментальные результаты относятся к нематическому раствору с относительно невысоким содержанием каламитного ЖК (9.5 мол. %). Это различие в значениях  $\sum_{\infty}^E$  может быть обусловлено довольно значительным дипольным моментом ЖК II, его расчетная величина составляет 3.42 D (табл. 2). Взаимодействия мультипольных моментов молекул немезогенов и компонентов ЖК смеси могут заметно исказить ориентационные характеристики немезогенов и их вклады в значения  $\sum_{\infty}^E$  в чистом дискотическом нематике и в его смеси с ЖК II.

Интересно отметить, что расчет зависимостей  $\gamma_i^\infty(t^*)$ , выполненный для простых модельных аналогов этилбензола, *мета*-*пара*-ксилола в качестве примесных компонентов в атермическом нематическом флюиде R, предсказывает небольшое возрастание  $\gamma_i^\infty$  в ряду  $V_p, V_m, V_e$ . Такие свойства обнаружены и на опыте для растворов ЖК II в интервале существования нематической фазы. Расчетные зависимости показаны на рис. 2, где воспроизведены и экспериментальные данные работы [29].

Результаты вычислений показывают, что стericкие взаимодействия разнородных анизометричных молекул существенны при интерпретации термодинамических характеристик примесей в дискотических нематиках и в содержащих их смесях. В особенности это касается тех свойств, которые обусловлены различием в размерах молекул. Накопление информации о термодинамических функциях представляет интерес в связи с перспективой их корреляции с параметрами порядка, что важно для понимания взаимосогласованного характера проявлений стерических и притягивательных взаимодействий и, таким образом, для дальнейшего развития молекулярно-статистических моделей таких смесей.



**Рис. 2.** Предельные коэффициенты активности для этилбензола, *пара*- и *мета*-ксилолов в каламитном ЖК II и их модельных аналогов как функции приведенной температуры  $t^*$ . Экспериментальные данные –  $e, p, m$  соответственно;  $t_{II}^* = T/T_{NI}$ ,  $T_{NI}$  – температура фазового перехода для ЖК II. Расчетные зависимости: 1 – для аналога  $X_p$ ; 2, 3 (штриховые линии) –  $\Delta\gamma_i^1 = \gamma_i^\infty - \gamma_p^\infty$ ,  $i = e, m$  соответственно;  $t_R^* = \Phi_{NI}^{(2)}/\Phi^{(2)}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587) и Федеральной программы “Ведущие научные школы РФ” (проект № НШ-676.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zannoni C. / Ed by E.W. Emsley. NMR of Liquid Crystals. Riedel Publ. Comp. 1985. P. 35.
2. Emsley E.W., Luckhurst G.R., Sachdev H.S. // Liq. Cryst. 1989. V. 3. P. 953.
3. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
4. Hanemann T., Haase W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. V. 90. P. 596.
5. Bauman D., Martyński T., Mykowska E. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. P. 607.
6. Celebre G., De Luca G. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 368. P. 359.
7. Dingemans T., Photinos D.J., Samulski E.T. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 7046.
8. Kelker H., Hatz R. Handbook of Liquid Crystals. Weinheim. Verl. Chem. 1980. Ch. 9.
9. Vigdergauz M.S., Belyaev N.F., Esin M.S. // Fresenius Z. Anal Chem. 1989. B. 335. S. 70.

10. *Oweimreen G.A., Lin G.C., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 83. P. 2111.
11. *Witkiewicz Z., Mazur J.* // JC–GC. 1989. V. 8. P. 224.
12. *Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. С. 2010.
13. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.П., Гарькин В.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1654.
14. *Price G.J., Shillcock J.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 5307.
15. *Yan Chao, Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3489. Ibid. P. 3505.
16. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 502.
17. *Levelut A.M., Hardouin F., Gasparoux H. et al.* // J. de Phys. (Fr.) 1981. V. 1. P. 147.
18. *Praefcke K.* // EMIS Datarev. Ser. 2000. V. 25. P. 17.
19. *Земцова О.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. С. 1134.
20. *Hindmarsh P., Watson M.J., Hird M., Goodby J.W.* // J. Mater. Chem. 1992. V. 5. P. 2111.
21. *Veerman J.A.C., Frenkel D.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 632.
22. *Аверьянов Е.М.* // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 943.
23. *Singh K., Padney N.S., Lahiri T.K.* // Liq. Cryst. 1999. V. 26. P. 999.
24. *Singh K., Singh S., Lahiri T.K.* // Ibid. 2000. V. 27. P. 1431.
25. *Sokolova E.P., Vlasov A.Yu.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 4089.
26. *Туманян Н.П., Соколова Е.П.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2444.
27. *Соколова Е.П., Тохадзе И.К., Смирнова Н.А.* // Там же. 2001. Т. 75. С. 1448.
28. *Sokolova E.P., Vlasov A.Yu.* // Fluid Phase Equil. 1998. V. 150–151. P. 403.
29. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Колесова А.А., Акопова О.Б.* // Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия. 2003. Второй спец. выпуск. С. 137.
30. *Муханова И.М., Онучак Л.А., Соколова Е.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. С. 58.
31. *Tjiopto-Margo B., Evans G.T.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 4254.
32. *de Azevedo E.G., Prausnitz J.M.* // Fluid Phase Equil. 1988. V. 41. P. 109.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ  
И КВАЗИБИНАРНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ**

© 2005 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Предложена геометрическая интерпретация однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий. С ее помощью установлены закономерности однокомпонентных равновесий “кристалл – жидкость” и “кристалл – пар”, проанализированы черты сходства и различия между ними, сопоставлены их особенности с соответствующими свойствами полиморфных равновесий и равновесий “жидкость – пар”, а также выявлены закономерности квазибинарных состояний – сверхтекучего и сверхпроводящего.

В ряду существующих средств теоретического исследования фазовых равновесий (ФР) особое место занимают геометрические и топологические методы [1, 2]. Эти методы традиционно применяются для фазового анализа многокомпонентных систем (см., например, [1, 3]). Между тем, геометрическая формализация также весьма плодотворна при изучении систем постоянного состава, в чем убеждают, в частности, результаты выполненных нами ранее исследований тетрагидрата виннокислого калия-натрия [4] и клатратных производных аминокислотной кислоты [5]. Настоящая работа ставит целью геометрическое истолкование закономерностей однокомпонентных ФР, в том числе, равновесий “кристалл–жидкость” (“К–Ж”) и “кристалл–пар” (“К–П”), а также квазибинарных ФР, характерных для сверхтекучего и сверхпроводящего состояний.

Как и ранее [4, 5], воспользуемся тем, что изменению состояния вещества можно сопоставить эволюцию положения точки в пространстве термодинамических переменных. Тогда линия ФР ( $\lambda$ -линия) допускает две геометрические интерпретации: 1)  $\lambda$ -линия – геометрическое место точек потери термодинамической устойчивости фазы вещества при его переходе в другую фазу; 2)  $\lambda$ -линия – геометрическое место точек двухфазного равновесия.

Для анализа свойств  $\lambda$ -линии в ее первой интерпретации рассмотрим поверхности внутренней энергии  $U(S, V)$ , где  $S$  – энтропия,  $V$  – молярный объем вещества. Обозначим  $U'_\lambda$ ,  $S'_\lambda$ ,  $V'_\lambda$  и  $U''_\lambda$ ,  $S''_\lambda$ ,  $V''_\lambda$  соответствующие  $\lambda$ -точке значения характеристик граничащих фаз, различаемых здесь одним и двумя штрихами. Угловые коэффициенты наклона касательной плоскости в любой точке поверхности внутренней энергии суть тем-

пература  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$  и давление  $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ . По этому уравнения плоскостей, касающихся поверхностей  $U'(S, V)$  и  $U''(S, V)$  в точках их  $\lambda$ -линий, таковы:

$$U = U'_\lambda + T(S - S'_\lambda) - p(V - V'_\lambda), \quad (1)$$

$$U = U''_\lambda + T(S - S''_\lambda) - p(V - V''_\lambda). \quad (2)$$

Из (1), (2) видно, что отрезки, отсекаемые этими плоскостями на оси  $U$ , суть значения термодинамических потенциалов  $\phi'$  и  $\phi''$  фаз в состояниях, сопоставляемых точкам касания. В  $\lambda$ -точках (т.е. при  $T = T_\lambda, p = p_\lambda$ ) упомянутые отрезки совпадают ( $\phi'_\lambda = \phi''_\lambda$ ), а сами касательные плоскости поверхностей  $U'(S, V)$  и  $U''(S, V)$  попарно параллельны. Так как всякая поверхность есть огибающая своих касательных плоскостей, из сказанного следует, что семейство касательных плоскостей, огибаемое поверхностями  $U'(S, V)$  и  $U''(S, V)$  вдоль их  $\lambda$ -линий, является однопараметрическим. Это означает, что в  $\lambda$ -точках поверхности  $U'(S, V)$  и  $U''(S, V)$  имеют нулевую гауссову кривизну  $K^{(U)}$ , т.е. на  $\lambda$ -линии

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial V^2}\right)_S &= \left[\frac{\partial^2 U'}{\partial S \partial V}\right]^2; \\ \left(\frac{\partial^2 U''}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U''}{\partial V^2}\right)_S &= \left[\frac{\partial^2 U''}{\partial S \partial V}\right]^2. \end{aligned} \quad (3)$$

После стандартных преобразований вместо (3) получим

$$\left(\frac{\partial S'_\lambda}{\partial V'_\lambda}\right)_T = \left(\frac{\partial S''_\lambda}{\partial V''_\lambda}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial S''_\lambda}{\partial V''_\lambda}\right)_T = \left(\frac{\partial S''_\lambda}{\partial V''_\lambda}\right)_T. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{C_V/T}{\alpha_S}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\alpha_S}{\beta_S},$$

где  $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ,  $\alpha_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ ,  $\beta_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ , на основании (4) приходим к выводу: в  $\lambda$ -точках элементы

$$\text{строк детерминанта устойчивости } D = \begin{vmatrix} T & \alpha_S^{-1} \\ \alpha_S^{-1} & \beta_S^{-1} \end{vmatrix}$$

пропорциональны, т.е.

$$D'_\lambda = D''_\lambda = 0. \quad (5)$$

Фазовые поверхности вещества в пространствах  $(S, V, U)$  и  $(T, p, \varphi)$  допускают очевидные параметризации  $U - U(S, V) = 0$ ,  $\varphi - \varphi(T, p) = 0$  (см. [6]). Следовательно, поверхности  $U(S, V)$  и  $\varphi(T, p)$  не имеют особых точек, так что вместо (5) можно записать:

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_\lambda \\ p \rightarrow p_\lambda}} D' = \lim_{\substack{T \rightarrow T_\lambda \\ p \rightarrow p_\lambda}} D'' = 0. \quad (6)$$

Общим критерием термодинамической устойчивости состояния однокомпонентной системы является неотрицательность детерминанта  $D$  [7]

$$D \geq 0. \quad (7)$$

Из (7) вытекает, что фаза химического соединения имеет нижний и верхний пороги устойчивости:  $D = 0$  и  $D = +\infty$  (состояние предельной устойчивости). Нижний порог устойчивости согласно (5), (6) достигается при  $T \rightarrow T_\lambda$ ,  $p \rightarrow p_\lambda$ : именно вследствие достижения минимума своей устойчивости в  $\lambda$ -точке фаза превращается в другую фазу. На существование верхнего порога устойчивости было указано еще в работе [8], однако впоследствии возможность перехода вещества в состояние предельной устойчивости в литературе не затрагивалась: такая возможность не оспаривается, но подразумевается не нашедшей опытного подтверждения.

Чтобы прояснить этот вопрос, обратим внимание, что в свете своей второй геометрической интерпретации  $\lambda$ -линия есть кривая пересечения поверхностей  $\varphi'(T, p)$  и  $\varphi''(T, p)$  термодинамических потенциалов фаз. В  $\lambda$ -точках касательные плоскости этих поверхностей попарно пересекаются по касательным  $\lambda$ -линии, образующим развертывающуюся поверхность. Следовательно, в точках ФР

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}\right]^2. \quad (8)$$

В отличие от (3), равенство (8) относится не к поверхности какой-либо одной из граничащих фаз,

а к двухфазному равновесию, для которого после преобразований получаем:

$$\left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial p_\lambda}\right)_S = \left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial p_\lambda}\right)_V = \gamma, \quad (9)$$

где  $\gamma = dT_\lambda/dp_\lambda$ . Поскольку

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\alpha}{C_p/T}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{\beta}{\alpha}, \quad (10)$$

где  $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ,  $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ,  $\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ , из (9) следует пропорциональность элементов строк (т.е.

$$\text{равенство нулю) детерминанта } D^+ = \begin{vmatrix} C_p & \alpha \\ \alpha & \beta \end{vmatrix}.$$

Учитывая, что  $D^+ = 1/D$ , приходим к выводу: двухфазному равновесию в однокомпонентной системе соответствует

$$D = +\infty. \quad (11)$$

Обратим внимание, что равновесие между фазой предельной устойчивости (ФПУ) вещества и какой-либо другой его фазой невозможно: согласно (5), в точках ФР детерминанты устойчивости граничащих фаз равны нулю. Это означает, что, в отличие от "обычных" фазовых переходов, переход вещества в ФПУ не может быть осуществлен за счет спонтанных или индуцированных вариаций термодинамических координат; такой переход возможен лишь тогда, когда он сопровождается изменением физико-химической природы состояния вещества. Именно такое изменение имеет место при переходе в состояние предельной устойчивости в точках ФР, в которых однофазное состояние вещества сменяется равновесным двухфазным состоянием. Переходом в ФПУ является также электроиндуцированная стереоизомеризация рацемического состояния глициновых клатратов  $(\text{Gl})_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$ , где  $\text{Gl} - \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$  [5]. Однако наиболее наглядно смену физико-химической природы состояния вещества при его переходе в ФПУ обнаруживает жидкий  $^4\text{He}$ , фаза предельной устойчивости которого обладает сверхтекучестью; этот пример ФПУ мы обсудим в заключительной части статьи.

Гауссова кривизна  $K^{(\varphi)}$  поверхности термодинамического потенциала (ТДП) удовлетворяет соотношению [4]

$$K^{(\varphi)} \sim D^{-1}, \quad (12)$$

где для упрощения записи опущен коэффициент пропорциональности. Сопоставляя (5) и (12), находим, что на  $\lambda$ -линии

$$K^{(\varphi)} = +\infty, \quad K^{(\varphi')} = +\infty. \quad (13)$$

Известно, что  $K^{(\varphi)} = k_{\parallel}^{(\varphi)} k_{\perp}^{(\varphi)}$ , где  $k_{\parallel}^{(\varphi)}$  и  $k_{\perp}^{(\varphi)}$  – главные кривизны поверхности ТДП. Следовательно, на  $\lambda$ -линии

$$\begin{cases} |k_{\parallel}^{(\varphi)}|^{-1} = 0, & |k_{\perp}^{(\varphi)}|^{-1} = 0; \\ |k_{\parallel}^{(\varphi')}|^{-1} = 0, & |k_{\perp}^{(\varphi')}|^{-1} = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Строго говоря, равенства (13) верны, если в  $\lambda$ -точках

$$\begin{cases} |k_{\parallel}^{(\varphi)}|^{-1} = 0, & |k_{\perp}^{(\varphi)}|^{-1} \geq 0; \\ |k_{\parallel}^{(\varphi')}|^{-1} \geq 0, & |k_{\perp}^{(\varphi')}|^{-1} = 0; \end{cases} \quad \text{либо} \quad (15)$$

$$\begin{cases} |k_{\parallel}^{(\varphi)}|^{-1} \geq 0, & |k_{\perp}^{(\varphi)}|^{-1} = 0; \\ |k_{\parallel}^{(\varphi')}|^{-1} = 0, & |k_{\perp}^{(\varphi')}|^{-1} \geq 0. \end{cases}$$

Однако, в отличие от (14), условия (15) допускают существование таких точек поверхности ТДП, в которых два взаимно перпендикулярных направления, соответствующих кривизнам  $k_{\parallel}^{(\varphi)}$  и  $k_{\perp}^{(\varphi)}$ , термодинамически неравнозначны. Это возможно лишь в точке (мы назовем ее  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точкой), в которой главные кривизны поверхности ТДП суть  $k_T^{(\varphi)}$  и  $k_p^{(\varphi)}$  – кривизны в направлении оси  $T$  и в направлении оси  $p$  соответственно. Для  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точки существуют три варианта:

$$\text{I) } \begin{cases} |k_T^{(\varphi)}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi)}|^{-1} > 0; \\ |k_T^{(\varphi')}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi')}|^{-1} \geq 0; \end{cases} \quad \text{либо} \quad (16)$$

$$\begin{cases} |k_T^{(\varphi)}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi)}|^{-1} \geq 0; \\ |k_T^{(\varphi')}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi')}|^{-1} > 0; \end{cases}$$

$$\text{II) } \begin{cases} |k_T^{(\varphi)}|^{-1} \geq 0, & |k_p^{(\varphi)}|^{-1} = 0; \\ |k_T^{(\varphi')}|^{-1} > 0, & |k_p^{(\varphi')}|^{-1} = 0; \end{cases} \quad \text{либо} \quad (17)$$

$$\begin{cases} |k_T^{(\varphi)}|^{-1} > 0, & |k_p^{(\varphi)}|^{-1} = 0; \\ |k_T^{(\varphi')}|^{-1} \geq 0, & |k_p^{(\varphi')}|^{-1} = 0; \end{cases}$$

$$\text{III) } \begin{cases} |k_T^{(\varphi)}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi)}|^{-1} = 0; \\ |k_T^{(\varphi')}|^{-1} = 0, & |k_p^{(\varphi')}|^{-1} = 0. \end{cases} \quad (18)$$

С учетом (7) из (12) вытекает, что  $K^{(\varphi)} > 0$ . Это означает, что точки поверхности ТДП эллиптические, поэтому все множество ее точек, сколь угодно близких к  $\lambda$ -точке, лежит по одну сторону плоскости, касающейся поверхности ТДП в этой точке (см. [6]). Тогда, поскольку  $\lambda$ -линия есть геометрическое место общих точек поверхностей  $\varphi'$  и  $\varphi''$ , из (16)–(18) следует, что у плоскостей, касающихся этих поверхностей в  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точке, совпадают угловые коэффициенты наклона относительно оси  $T$  (вариант I), либо угловые коэффициенты наклона относительно оси  $p$  (вариант II), либо одновременно угловые коэффициенты наклона относительно осей  $T$  и  $p$  (вариант III). Угловые коэффициенты касательных плоскостей поверхности ТДП суть энтропия  $S = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p$  и объем  $V = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T$  моля фазы вещества. Следовательно,  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точка линии ФР есть точка, в которой

$$\Delta S \equiv S_{\lambda}' - S_{\lambda}'' = 0$$

(изоэнтروпийная  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точка), либо

$$\Delta V \equiv V_{\lambda}' - V_{\lambda}'' = 0$$

(изохорная  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точка), либо одновременно

$$\Delta S = 0, \quad \Delta V = 0$$

(критическая  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точка – точка тождества фаз).

Из (14) следует, что вне  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точки линия ФР является геометрическим местом омбилических точек поверхности ТДП. Так как угловые коэффициенты ее касательных плоскостей суть энтропия и молярный объем, а точки пересечения поверхностей  $\varphi'(T, p)$  и  $\varphi''(T, p)$  [т.е.  $\lambda$ -точки] – не особые и притом омбилические, функции  $\Delta S(T_{\lambda})$  и  $\Delta V(T_{\lambda})$  не могут достигать экстремума. Это дает принципиальную возможность указать такое значение  $T_{\lambda} = T_{\lambda}^0$ , что  $\lim_{T_{\lambda} \rightarrow T_{\lambda}^0} \Delta S = 0$  либо  $\lim_{T_{\lambda} \rightarrow T_{\lambda}^0} \Delta V = 0$ . Линия фазовой диаграммы вещества – кривая  $T_{\lambda}(p_{\lambda})$ , далее называемая  $\bar{\lambda}$ -линией – является проекцией  $\lambda$ -линии на  $(p, T)$ -плоскость. Если  $\bar{\lambda}$ -линия – прямая, то состояния  $\Delta S = 0$  и  $\Delta V = 0$  достигаются в одной и той же  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точке и соответствуют состоянию тождества фаз, реализующемуся при ФР “жидкость – пар” и равновесиях структурных модификаций кристаллических фаз, но заведомо невозможному при ФР “К–Ж” и “К–П”. Следовательно,  $\bar{\lambda}$ -линии равновесий “К–Ж” и “К–П” кри-

волинейны, а состояния  $\Delta S = 0$  и  $\Delta V = 0$  при этих ФР могут достигаться только в разных  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точках.

При ФР “К–П” эти две точки являются точками прекращения ФР, ограничивающими  $\bar{\lambda}$ -линию. В самом деле, достигнув нуля,  $\Delta S(T_\lambda)$  {или  $\Delta V(T_\lambda)$ } не может приобрести на гипотетическом отрезке кривой  $T_\lambda(p_\lambda)$  за  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точкой противоположный знак: при ФР “К–П” всегда  $S' < S''$ ,  $V' < V''$ . С другой стороны, на том же гипотетическом участке  $\bar{\lambda}$ -линии  $\Delta S$  {или  $\Delta V$ } не может сохранить знак: это означало бы, что  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точка является точкой экстремума зависимости  $\Delta S(T_\lambda)$  {или  $\Delta V(T_\lambda)$ }. Наконец, на продолжении  $\bar{\lambda}$ -линии за  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точку  $\Delta S$  и  $\Delta V$  не могут остаться равными нулю: такие отрезки  $\bar{\lambda}$ -линии лишены физико-химического смысла.

Аналогично, при ФР “К–Ж” величины  $\Delta S$  и  $\Delta V$  не могут на продолжении  $\bar{\lambda}$ -линии за  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точку сохранить знак или остаться равными нулю, а  $\Delta S$ , кроме того, не может изменять знак, так как всегда  $S' < S''$  (исключение составляет  $^3\text{He}$  при  $p > 3.23 \times 10^6$  Па,  $T < 0.32$  К). Однако в отличие от ФР “К–П”, при ФР “К–Ж” в изохорной  $\overset{\circ}{\lambda}$ -точке возможно изменение знака  $\Delta V$ , что вынуждает различать два случая:

1. Если  $\Delta V(T_\lambda)$  на всем протяжении линии равновесия “К–Ж” сохраняет знак, то  $\bar{\lambda}$ -линия монотонна и ограничена двумя точками прекращения (как и при ФР “К–П”).

2. Если  $\Delta V(T_\lambda)$  в некоторой точке  $T_\lambda^0$  изменяет знак, то в этой точке  $\bar{\lambda}$ -линия равновесия “К–Ж” имеет экстремум

$$\left. \frac{dT_\lambda}{dp} \right|_{T_\lambda = T_\lambda^0} = 0, \quad \left. \frac{d^2 T_\lambda}{dp^2} \right|_{T_\lambda = T_\lambda^0} = \frac{\Delta\beta}{\Delta S}, \quad (19)$$

где  $\Delta\beta = \beta'_\lambda - \beta''_\lambda$ . Такая  $\bar{\lambda}$ -линия имеет одну (изоэнтропийную) точку прекращения.

При заданном  $p = p_\lambda$  фазовый переход (ФП) возможен лишь при условии, что профили  $\phi'(T)$  и  $\phi''(T)$  сечений поверхностей  $\phi'(T, p)$  и  $\phi''(T, p)$  плоскостью  $p = p_\lambda$  пересекаются. Поэтому в  $\lambda$ -точке кривые  $\phi'(T)$  и  $\phi''(T)$  должны иметь касание четного порядка (при нечетном порядке касания кривые не пересекаются), т.е. в точке ФП должны совпадать все производные термодинамических потенциалов обеих фаз от нулевого до  $2n$ -го порядка включительно ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). С учетом того, что распространенная классификация относит

к ФП  $N$ -го рода (ФП- $N$ ) фазовые превращения, при которых все частные производные термодинамического потенциала вплоть до  $(N - 1)$ -го порядка непрерывны в точке ФП, геометрически допустимы следующие три варианта касания кривых  $\phi'(T)$  и  $\phi''(T)$  в  $\lambda$ -точке:

А) Касание нулевого порядка,  $\lambda$ -точка – точка ФП-1.

Б) Касание второго порядка,  $\lambda$ -точка – точка ФП-3.

В) Касание бесконечного порядка (касание с примыканием),  $\lambda$ -точка – точка тождества фаз (точка прекращения ФР).

Вариант А не требует комментариев. Для обсуждения вариантов Б и В вернемся к поверхностям  $U'(S', V')$  и  $U''(S'', V'')$ , в  $\lambda$ -точках которых [см. (3)]

$$k^{(U)} = k_{\parallel}^{(U)} k_{\perp}^{(U)} = 0,$$

где  $k_{\parallel}^{(U)}$  и  $k_{\perp}^{(U)}$  – главные кривизны поверхности. Так как в критической точке достигается тождество граничащих фаз, в этой точке ФР вырождается в безразличное равновесие. Это означает, что критическая точка – точка уплощения поверхности внутренней энергии, поэтому критическое состояние можно определить парой равенств

$$k_{\parallel}^{(U)} = 0, \quad k_{\perp}^{(U)} = 0. \quad (20)$$

Из (20) следует, что в критической точке обращаются в ноль коэффициенты второй квадратичной формы Гаусса поверхностей  $U'(S', V')$  и  $U''(S'', V'')$ . Прямое вычисление этих коэффициентов показывает, что в критической точке

$$C_V^{-1} = 0, \quad \alpha_S^{-1} = 0, \quad \beta_S^{-1} = 0. \quad (21)$$

Эти равенства характеризуют критическое состояние, далее условно обозначаемое КС-I. Такой выбор обозначения оправдан существованием второго (альтернативного) типа критического состояния (см. [4]), далее обозначаемого КС-II, для которого помимо (21) верны вытекающие из соотношений (4) равенства

$$C_V = -T_c \alpha_S / \gamma_c = -T_c \beta_S / \gamma_c^2, \quad (22)$$

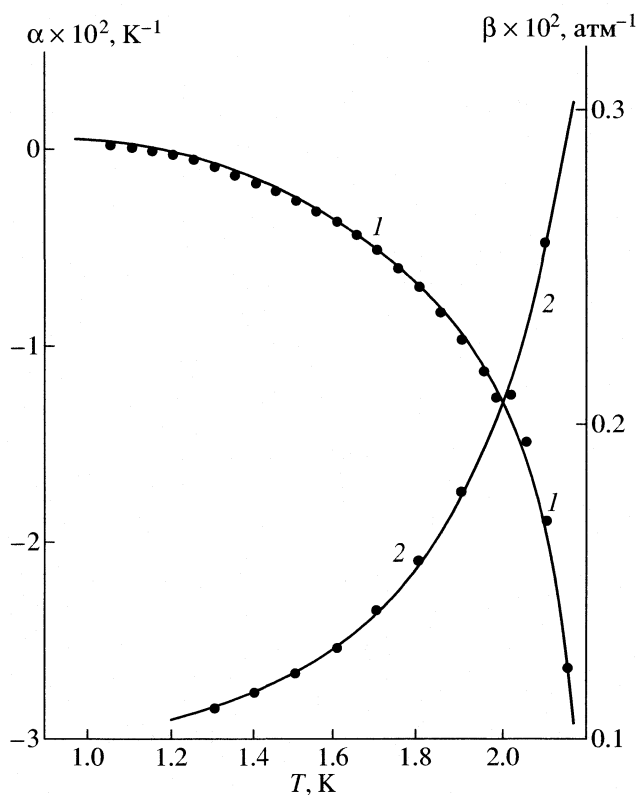
где  $\gamma_c$  – наклон  $\bar{\lambda}$ -линии в критической точке  $(p_c, T_c)$ . Коренное различие между КС-I и КС-II состоит в следующем. Для КС-I предел  $(p_\lambda, T_\lambda) \rightarrow (p_c, T_c)$  – односторонний: критическая точка – предельная точка ФР,  $\bar{\lambda}$ -линия не имеет закритического участка. В то же время, при КС-II существует двусторонний предел  $(p_\lambda, T_\lambda) \rightarrow (p_c, T_c)$ : фазы граничат не только в докритической, но и в закритической области, и  $\bar{\lambda}$ -линия имеет закри-



тический участок. Сказанное означает, что КС-I реализуется в случае В, т.е. при равновесиях структурных модификаций кристаллических фаз и при ФР “жидкость – пар”, а КС-II реализуется в случае Б, т.е. на закритическом участке  $\bar{\lambda}$ -линии полиморфных соединений, являющемся геометрическим местом точек ФП-3. Воспользовавшись результатами [9, 10], последнее утверждение можно дополнить: закритические однопараметрические полиморфные превращения суть ФП-3, причем в точке перехода “низкосимметричная модификация  $\rightarrow$  высокосимметричная модификация” третьи производные ТДП полиморфного соединения скачком устремляются в область отрицательных бесконечных значений.

Так как профили  $\varphi'(T)$  и  $\varphi''(T)$  сечений поверхностей  $\varphi(T, p)$  и  $\varphi''(T, p)$  плоскостью  $p = p_\lambda$  имеют в точке ФП касание только четного порядка, ФП-2 в строгом смысле своего определения неосуществим. В реальных условиях эксперимента такой ФП можно наблюдать лишь в частном случае, описываемом формулами (19). В самом деле, превращение в точке экстремума  $\bar{\lambda}$ -линии ФР “К-Ж” сочетает черты ФП-1 и ФП-2: в этой точке энтропия и сжимаемость вещества испытывают скачки, а его молярный объем изменяется непрерывно. Поэтому при малых  $\Delta S$  фазовое превращение, происходящее в точке экстремума  $\bar{\lambda}$ -линии ФР “К-Ж”, близко к ФП-2.

Представление о ФП-2 [11], применяемое до сих пор [12, 13], было введено для классификации перехода между нормальной (He-I) и сверхтекучей (He-II) фазами жидкого  $^4\text{He}$  при  $T = T_\lambda^{(\text{He})} = 2.172 \text{ K}$ . Экспериментально доказано (см. обзор [14]), что при  $0 \text{ K} < T < T_\lambda^{(\text{He})}$  жидкий  $^4\text{He}$  обнаруживает свойства двухкомпонентной системы, в которой нормальная компонента ведет себя как обычная жидкость, а сверхтекучая компонента обладает нулевой энтропией. Обозначим  $v^I$  и  $v^{II}$  объемы нормальной и сверхтекучей компонент, различая характеристики этих компонент верхними индексами I и II. Так как  $S^{II} = 0$ , поверхность  $\varphi^{II}(T, p)$  – цилиндр, образующая которого параллельна оси  $T$ . Количественное различие между состояниями сверхтекучей компоненты, соответствующими разным точкам поверхности  $\varphi^{II}(T, p)$ , определяется наклоном относительно оси  $p$  касательной плоскости этой поверхности; при заданных  $T = \tilde{T}$  и  $p = \tilde{p}$  этот наклон равен  $v^{II}(\tilde{T}, \tilde{p})$ . Для одного моля  $^4\text{He}$ ,  $v^I + v^{II} = V$ , поэтому фазовое состояние He-II при заданных  $T = \tilde{T}$  и  $p = \tilde{p}$  изображается точкой пересечения поверхности



Температурные зависимости коэффициента теплового расширения (1) и сжимаемости (2) He-II: сплошная кривая – расчет по формуле (24), точки – экспериментальные данные [15].

$\varphi^{II}(T, p)$  с соответствующей “изохорной” линией поверхности  $\varphi^I(T, p)$  – линией, во всех точках которой касательные плоскости поверхности имеют один и тот же наклон относительно оси  $p$ , равный  $v^I = V - v^{II}(\tilde{T}, \tilde{p})$ .

Семейства касательных плоскостей, огибающие поверхность вдоль ее изохорных линий, являются однопараметрическими, поэтому во всех точках своих изохорных линий поверхность  $\varphi^I(T, p)$  имеет нулевую гауссову кривизну. Аналогичным свойством обладает цилиндрическая поверхность  $\varphi^{II}(T, p)$ :  $K^{(\varphi^{II})} = 0$ . Следовательно, для любой точки, изображающей фазовое состояние моля He-II с заданным долевым соотношением объемов  $v^I$  и  $v^{II}$ , верно соотношение (8), дающее равенство, аналогичное (9):

$$\left(\frac{\partial T^{(I, II)}}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial T^{(I, II)}}{\partial p}\right)_v = \frac{dT^{(I, II)}}{dp}. \quad (23)$$

Отсюда вытекает, что температура  $T^{(I, II)}$  этого фазового состояния зависит только от давления.

Следовательно,  $\frac{dT^{[I, II]}}{dp} = \frac{dT_{\lambda}^{(He)}}{dp} = \gamma^{(He)}$ . Тогда, применяя (10), из (23) в итоге получаем: для He-II

$$\frac{-\alpha}{C_p/T} = \frac{\beta}{\alpha} = \gamma^{(He)}, \quad (24)$$

и потому верно равенство (11). Результаты расчета по (24) представлены на рисунке в сравнении с экспериментальными данными [15].

Ранее были предложены соотношения [16]

$$\begin{aligned} C_p &= -T\alpha/\gamma^{(He)} + \text{const}, \\ \alpha &= \beta/\gamma^{(He)} + \text{const}, \end{aligned} \quad (25)$$

которые не только применялись к He-II [17] и обстоятельно анализировались теоретически [18], но и были также получены в более общем (тензорном) виде [19], после чего успешно использовались при исследовании полиморфных превращений [20]. Однако равенства (25), как и их тензорные обобщения, верны только при  $\gamma^{(He)} = \text{const}$ , т.к. это ограничение лежит в основе их доказательства. В то же время, достоверно установлено [21], что зависимость  $T_{\lambda}^{(He)}(p)$  нелинейна. Кроме того, формулы (25) выведены для ФП, тогда как проведенное выше рассмотрение доказывает: переход He-I  $\rightarrow$  He-II – не фазовый переход<sup>1</sup>, а переход в состояние предельной устойчивости, так как для He-II величина  $D = +\infty$ .

В заключение обратим внимание на черты сходства сверхтекучести и сверхпроводимости. Теоретически доказано [23], что в сверхпроводящем состоянии

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T = 0, \quad (26)$$

где  $B$  – магнитная индукция,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля. Сверхпроводящие вещества неферромагнитны, поэтому

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H = 0, \quad \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_H = 0. \quad (27)$$

<sup>1</sup> Некорректность истолкования превращения He-I  $\leftrightarrow$  He-II как фазового перехода вытекает также из топологического анализа фазовой диаграммы <sup>4</sup>He: существование на ней тройных точек “твердый He – He-I – He-II” и “газообразный He – He-I – He-II” противоречит топологической теореме Эйлера [22] о разбиении двусторонней ориентированной поверхности нулевого рода на конечное множество многоугольников.

Из (26) и (27) следует, что сверхпроводящая фаза вещества – фаза предельной устойчивости [23]

$$\begin{aligned} D_{T, H} &= \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H \\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T \end{array} \right|^{-1} = +\infty, \\ D_{p, H} &= \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H & \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_H \\ \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_H & \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T \end{array} \right|^{-1} = +\infty. \end{aligned} \quad (28)$$

Однако равенства (26) и (28) верны только для сверхпроводников первого рода. Сверхпроводники второго рода квазибинарны: в них можно выделить нормальную и сверхпроводящую компоненты [14]. Применяя предложенную выше геометрическую интерпретацию фазового состояния He-II (с незначительными очевидными видоизменениями и переобозначениями), можно доказать, что для сверхпроводников второго рода верны равенства (11) и (24) и что сверхтекучесть He-II – аналог сверхпроводимости второго рода: обе эти сверхфазы находятся в равновесном двухфазном (квазибинарном) состоянии и обладают предельной термодинамической устойчивостью.

Таким образом, предложенная в настоящей работе геометрическая интерпретация ФР позволила установить равенства (5), (6), (9), (14)–(24) и сделать следующие выводы.

1. Линия равновесия фаз химического соединения имеет точку прекращения ФР – изоэнтропийную, изохорную либо критическую точку (точку тождества фаз).

2. Критическая точка является точкой уплотнения поверхности внутренней энергии, что позволяет определить критическое состояние парой равенств (20) и прогнозировать существование двух альтернативных типов этого состояния [см. (21) и (22)].

3.  $\bar{\lambda}$ -Линии равновесий “К–Ж” и “К–П” криволинейны и в общем случае ограничены двумя точками прекращения ФР – изоэнтропийной и изохорной. Окрестность изоэнтропийной точки прекращения ФР может использоваться для получения аморфного вещества из расплава либо паровой фазы соответствующего химического соединения, поскольку в указанной области фазовой диаграммы кристаллы близки по своим свойствам к аморфным веществам (см. [24]).

4. За критический участок  $\bar{\lambda}$ -линии полиморфных соединений – геометрическое место точек ФП III-рода.

5. ФП II-рода в строгом смысле своего определения невозможен. Близким к ФП II-рода является переход в точке экстремума линии  $T_\lambda(p_\lambda)$  равновесия "К-Ж" при  $\Delta S \rightarrow 0$ .

6. В точках двухфазного равновесия однокомпонентной системы достигается состояние предельной термодинамической устойчивости. Переход вещества в такое состояние возможен лишь тогда, когда он сопровождается изменением физико-химической природы вещества. Равновесие между фазой предельной устойчивости и какой-либо другой фазой того же вещества невозможно.

7. Сверхтекучее и сверхпроводящее состояния – фазы предельной устойчивости. Термодинамические характеристики сверхтекучего состояния жидкого  $^4\text{He}$  и сверхпроводящего состояния второго рода подчиняются соотношению (24).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аносов В.Я. Геометрия химических диаграмм двойных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 188 с.
2. Семенченко В.К., Баскакова В.Б. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 729.
3. Воронин Г.Ф. // Там же. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874.
4. Шабловский Я.О. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1551.
5. Шабловский Я.О. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 417.
6. Погорелов А.В. Лекции по дифференциальной геометрии. Харьков: Изд-во ХГУ, 1967. С. 23–137.
7. Семенченко В.К. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1461.
8. Семенченко В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 11. С. 2048.
9. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
10. Шабловский Я.О. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1198.
11. Ehrenfest P. // Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. 1933. V. 36. № 2. P. 153.
12. Базаров И.П., Бондаренко В.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1198.
13. Новиков И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. С. 119–121.
14. Tilley D.R., Tilley J. Superfluidity and superconductivity. N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company; 1984. Ch. 1 & 4.
15. Есельсон Б.Н., Григорьев В.Н., Иванцов В.Г., Рудавский Э.Я. Свойства жидкого и твердого гелия. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 43–46.
16. Pippard A. // Philosophical Magazine. 1956. V. 1. № 5. P. 473.
17. Buckingham M., Fairbank W. // Progress in Low Temperature Physics / Ed. by C.J. Gorter. 1961. V. 3. P. 80.
18. Романовский Т.Б., Семенченко В.К. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 4. С. 1007.
19. Janovec V. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 6. P. 1874.
20. Гиргель С.С., Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2284.
21. Скрипов В.П. // Там же. 1994. Т. 68. № 8. С. 1382.
22. Александров П.С. Введение в теорию множеств и общую топологию. М.: Наука, 1977.
23. Семенченко В.К. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. № 6. С. 1440.
24. Коржуев М.А. // Расплавы. 1991. № 6. С. 105.

**НОВАЯ ТЕОРИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ:  
ПРИЛОЖЕНИЕ К БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ ШАРОВ**

© 2005 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Поступила в редакцию 20.04.2004 г.

Сформулированная ранее теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема, проверена на примере бинарной смеси твердых шаров с отношением радиусов 1 : 5. В рамках иерархии приближений проанализированы уравнения, относящиеся как к разреженным, так и плотным состояниям. Установлено, что уравнение состояния для всего интервала плотности демонстрирует хорошее согласие с данными компьютерного моделирования.

В работах [1, 2] сформулирована теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема. Новый подход относился к близкой действующей отталкивательной части уравнения состояния, связанной с собственным объемом частиц, и не затрагивал дальнедействующей части, так что теория может применяться к системам любой природы. Основное производящее уравнение теории имеет вид

$$\tilde{p} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - \varphi f} + \tilde{p}_l, \quad (1)$$

где  $\tilde{p} \equiv p v_0 / k_B T$  – безразмерное давление ( $p$  – давление,  $v_0$  – собственный объем частицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура),  $\varphi$  – объемная доля вещества в системе,  $f$  – фактор исключения и  $\tilde{p}_l$  – дальнедействующая часть уравнения состояния, вид которой зависит от природы частиц. Фактор исключения определяется как отношение исключенного объема  $v^{ex}$  к собственному объему частицы

$$f \equiv v^{ex} / v_0. \quad (2)$$

В случае многокомпонентной системы  $\varphi$  определяется как суммарная объемная доля всех сортов частиц, а объемы  $v^{ex}$  и  $v_0$  – как средние величины

$$v^{ex} \equiv \sum_i x_i v_i^{ex}, \quad (3)$$

$$v_0 \equiv \sum_i x_i v_{i0}, \quad (4)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента.

По мере повышения плотности вещества фактор исключения закономерно уменьшается от своего предельного значения  $f_0 \leq 8$  для разреженной газовой системы до значения  $f_\infty \geq 1$  для наибо-

лее плотного конденсированного состояния. Хотя аналитический вид функции  $f(\varphi)$  еще не установлен, сам факт изменения фактора исключения в очень узких пределах (при неограниченном изменении давления) делает успешным использование аппроксимаций для  $f$  при выводе уравнения состояния из (1). Низшие (нулевое и первое) приближения приводят к уравнениям, частные случаи которых широко известны. При постоянстве фактора исключения (при  $f^{(0)} = f_0$ , верхний индекс показывает номер приближения) из (1) следует уравнение

$$\tilde{p}^{(0)} = -[\ln(1 - \varphi f_0)] / f_0 + \tilde{p}_l, \quad (5)$$

которое можно назвать обобщенным уравнением Планка. Если же фактор исключения считается линейно убывающей функцией объемной доли вещества, то из (1) выводится семейство уравнений состояния, простейшее из которых имеет вид

$$\tilde{p}^{(1)} = \varphi / [1 - (f_0/2)\varphi] + \tilde{p}_l \quad (6)$$

и может быть названо обобщенным уравнением Ван-дер-Ваальса.

Во втором приближении фактор исключения аппроксимируется функцией

$$f^{(2)} = (f_0 - k_1\varphi) / (1 + k_2\varphi), \quad (7)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – две положительные постоянные. Одна из них выбирается из соображений максимальной простоты, другая – по соответствию предельному наклону функции  $f^{ex}(\varphi)$

$$K \equiv -(df/d\varphi)_{\varphi \rightarrow 0} = 4b_2^2 - 3b_3, \quad (8)$$

где  $b_2$  и  $b_3$  – безразмерные второй и третий вириальные коэффициенты разложения  $\tilde{p} = \sum_{i \geq 1} b_i \varphi^i$ .

Результирующее уравнение состояния может быть записано как

$$\tilde{p}^{(2)} = \frac{f_0 - \beta}{\beta} \frac{\varphi}{1 - \beta\varphi} + \frac{f_0 - 2\beta}{\beta^2} \ln(1 - \beta\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (9)$$

где  $\beta \equiv f_0 - K^{1/2}$ . С учетом (8) и соотношения

$$f_0 = 2b_2 \quad (10)$$

видно, что  $f_0$  и  $\beta$  однозначно выражаются через второй и третий вириальные коэффициенты. Для однокомпонентной системы  $f_0 = 8$ ,  $b_2 = 4$ ,  $b_3 = 10$ ,  $K = 34$  и  $\beta \approx 2.169$ , что приводит уравнения (5), (6) и (9) к численной форме

$$\tilde{p}^{(0)} = -[\ln(1 - 8\varphi)]/8 + \tilde{p}_l, \quad (11)$$

$$\tilde{p}^{(1)} = \varphi/(1 - 4\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (12)$$

$$\tilde{p}^{(2)} = 2.688 \frac{\varphi}{1 - 2.169\varphi} + 0.778 \ln(1 - 2.169\varphi) + \tilde{p}_l. \quad (13)$$

Уравнения (5), (6) и (9) относятся к газообразному состоянию. В [3] рассматривались более высокие приближения теории исключенного объема и были получены уравнения состояния флюида для всего интервала плотности. Вновь использовался принцип максимальной простоты, но константа каждого уравнения уже не связывалась с третьим вириальным коэффициентом, а использовалась как единственный параметр подгонки к данным компьютерного моделирования для всего интервала плотности. Результирующие высокоточные уравнения проверялись на базе данных, относящихся к системе твердых шаров одного размера. Однако теория сформулирована в общем виде, и проверка ее применимости к смесям стоит теперь в повестке дня. Небольшая база данных по численному моделированию смесей в ли-

тратуре имеется, и мы выбрали работу [4], где методом Монте-Карло рассчитана зависимость фактора сжимаемости от объемной доли бинарной смеси твердых шаров при отношении их радиусов  $\lambda \equiv r_2/r_1 = 0.2$  и фиксированной мольной доле шаров большего размера  $x_1 = 0.064$ . Как мы увидим ниже, оба заданных числа придают системе особый интерес. К сожалению, данные компьютерного моделирования не охватывают всего интервала плотности. Они лежат в его средней части и формально попадают даже в область действия газовых уравнений, с которых мы и начнем.

### УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ТВЕРДЫХ ШАРОВ

Переходя к системе твердых шаров, мы должны положить во всех уравнениях  $\tilde{p}_l = 0$ . Кроме того, для удобства сравнения представим все уравнения в терминах фактора сжимаемости

$$Z \equiv p\nu/k_B T = \tilde{p}/\varphi, \quad (14)$$

где  $\nu$  – объем системы, приходящийся на одну частицу. Используя также соотношение (10), будем иметь, соответственно уравнениям (5), (6) и (9), уравнения состояния

$$Z^{(0)} = -[\ln(1 - 2b_2\varphi)]/2b_2\varphi, \quad (15)$$

$$Z^{(1)} = (1 - b_2\varphi)^{-1}, \quad (16)$$

$$Z^{(2)} = \frac{2b_2 - \beta}{\beta(1 - \beta\varphi)} + \frac{2(b_2 - \beta)}{\beta^2\varphi} \ln(1 - \beta\varphi). \quad (17)$$

Как уже отмечалось, для расчета всех коэффициентов уравнений (15)–(17) достаточно знать второй и третий вириальные коэффициенты. Они, в свою очередь, рассчитываются для бинарной смеси твердых дисков по формулам [2]

$$b_2 = \frac{4x^2 + (1 + \lambda)^3 x(1 - x) + 4\lambda^3 (1 - x)^2}{x + \lambda^3 (1 - x)}, \quad (18)$$

$$b_3 = \frac{10x^3 + [2 + 8(1 + \lambda)^3 - 9(1 + \lambda)^2]x^2(1 - x) + \lambda^3 [2\lambda^3 + 8(1 + \lambda)^3 - 9\lambda(1 + \lambda)^2]x(1 - x)^2 + 10\lambda^6 (1 - x)^3}{[x + \lambda^3 (1 - x)]^2}, \quad (19)$$

где  $x_1 \equiv x$ ,  $x_2 \equiv 1 - x$  и  $\lambda \equiv r_2/r_1$ . Рис. 1 показывают, как вириальные коэффициенты меняются с составом бинарной смеси шаров при заданном соотношении их размеров. При  $\lambda = 1$  оба коэффициента постоянны и равны своим значениям для однокомпонентной системы  $b_2 = 4$  и  $b_3 = 10$ . Во всех других случаях кривая зависимости  $b_2$  и  $b_3$  от  $x$  ха-

рактеризуется единственным минимумом, глубина которого и близость к оси ординат увеличиваются при уменьшении  $\lambda$  (если  $\lambda < 1$ , то  $x$  – мольная доля более крупных частиц, так что ось ординат соответствует чистому компоненту с частицами меньших размеров). В пределе  $\lambda = 0$  кривая с минимумом (теперь предельно острым) вырождает-

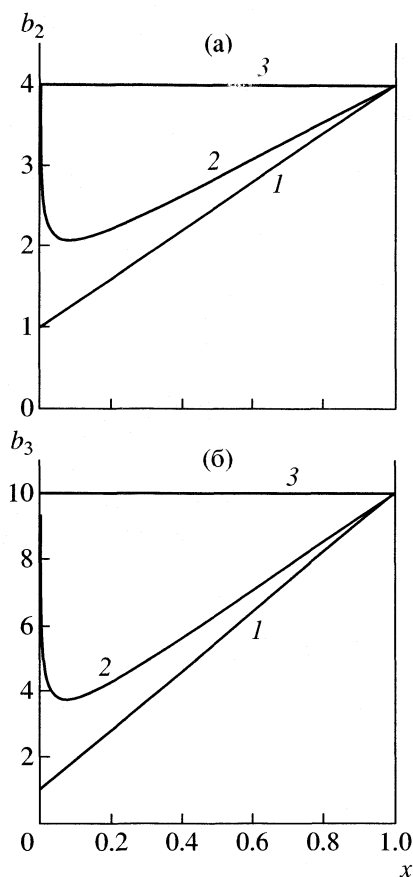


Рис. 1. Зависимости безразмерного второго (а) и третьего (б) вириального коэффициента от состава смеси твердых шаров при заданном соотношении их размеров;  $\lambda = 0$  (1), 0.2 (2), 1 (3).

ся в угол, одна сторона которого совпадает с осью ординат, а вторая описывается для  $b_2$  и  $b_3$  уравнениями

$$b_2 = 1 + 3x, \quad b_3 = 1 + 9x. \quad (20)$$

Все другие кривые с  $0 < \lambda < 1$  располагаются внутри угла. Одна из них, при интересующем нас значении  $\lambda = 0.2$ , показана на рис. 1. Координаты минимумов (уже весьма глубоких) на рис. 1,  $x_{\min} \approx 0.082$  для  $b_2$  и  $x_{\min} \approx 0.074$  для  $b_3$ , весьма близки к значению  $x = 0.064$ , выбранному в численном эксперименте [4]. Теперь мы можем констатировать, что, казалось бы, незначительное отклонение от чистого первого компонента при  $x = 0.064$  в действительности приводит к сильному отклонению вириальных коэффициентов от их значений для чистого компонента. Действительно, прямой расчет по (18) и (19) при  $\lambda = 0.2$  и  $x = 0.064$  дает  $b_2 \approx 2.069343$  и  $b_3 \approx 3.770992$ . Их отношение  $b_3/b_2 \approx 1.82$  далеко от значения 2.5 для шаров одного размера (вопрос, который обсуждался в [2]), а из (20) видно, что в пределе бесконечно большой разницы

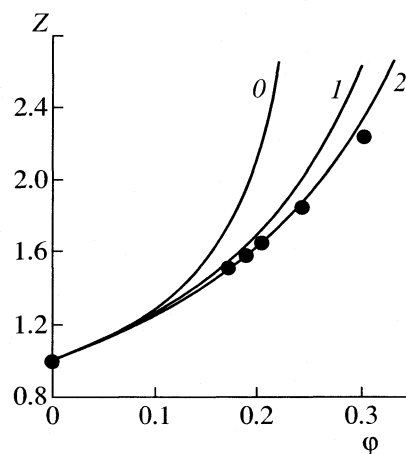


Рис. 2. Изотермы фактора сжимаемости для смеси твердых шаров при соотношении размеров 0.2 и мольной доле крупных шаров 0.064 в рамках нулевого, первого и второго приближений теории (0–2 соответственно), основанной на факторе исключения. Точками показаны данные компьютерного моделирования [4].

размеров отношение третьего и второго вириальных коэффициентов стремится к единице.

При  $b_2 = 2.069343$  и  $b_3 = 3.770992$  уравнения (15)–(17) принимают численную форму

$$Z^{(0)} \approx -[\ln(1 - 4.138686\phi)]/4.138686\phi, \quad (21)$$

$$Z^{(1)} \approx (1 - 2.069343\phi)^{-1}, \quad (22)$$

$$Z^{(2)} \approx \frac{1.396321}{1 - 1.7271\phi} + \frac{0.229472}{\phi} \ln(1 - 1.7271\phi). \quad (23)$$

Обратная величина коэффициента при  $\phi$  задает максимально возможное значение объемной доли. Из сравнения уравнений (21)–(23) видно, как расширяется область действия уравнения состояния в иерархии приближений. С другой стороны, из сопоставления уравнений (21)–(23) с уравнениями (11)–(13) видно, что, в рамках одного приближения, при переходе от однокомпонентной системы к смеси область действия уравнения состояния также существенно расширяется (эффект заполнения малыми частицами промежутков между большими частицами). Например, при переходе от (13) к (23) область возможных значений объемной доли меняется от  $0 \leq \phi \leq 0.461$  до  $0 \leq \phi \leq 0.579$ . Все же это не весь интервал плотностей, и уравнение (23) остается газовым.

Уравнения состояния (21)–(23) представлены графически на рис. 2, где для сравнения точками показаны данные компьютерного моделирования [4]. Хорошо видно, как возрастает точность уравнения состояния в иерархии приближений. Кривая, соответствующая уравнению (23), хорошо проходит по первым четырем точкам, задевает пятую, и чуть отклоняется от шестой, где уже чувствуется расхождение со стандартными данными. Это по-

буждает к рассмотрению более высоких приближений для плотных состояний, к чему мы теперь и перейдем. Апробацию прецизионных уравнений будем проводить уже не с помощью графиков, а в табличной форме.

**ВЫСШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ  
ДЛЯ ПЛОТНЫХ СОСТОЯНИЙ**

Оставаясь сначала в рамках второго приближения, обратим внимание на то обстоятельство, что уравнение (9) дает правильное значение второго вириального коэффициента по (10) независимо от конкретного значения константы  $\beta$  и, следовательно, остается применимым к не очень плотному неидеальному газу при любом  $\beta$ . В газовом уравнении (9)  $\beta$  выражалось через величину  $K$  и третий вириальный коэффициент (см. (8)). Теперь это условие снимем и заменим  $\beta$  переменным параметром  $k$ , значение которого можно находить из условия соответствия более плотным состояниям. Тогда вместо (23) будем иметь уравнение

$$Z^{(2)} = \frac{4.138686 - k}{k(1 - k\phi)} + \frac{2(2.069343 - k)}{k^2\phi} \ln(1 - k\phi). \quad (24)$$

Что касается более высоких приближений ( $n \geq 3$ ), то для них была выведена общая формула [3]

$$Z^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\phi)^{n-1}} \left\{ 1 + \frac{f_0 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2\phi} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\phi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\phi] \right\}. \quad (25)$$

В частности, для третьего, четвертого и пятого приближений можем написать

$$Z^{(3)} = \frac{1 + (b_2 - 2k)\phi}{(1 - k\phi)^2}, \quad (26)$$

$$Z^{(4)} = \frac{1 + (b_2 - 3k)\phi + k(k - b_2/3)\phi^2}{(1 - k\phi)^3}, \quad (27)$$

$$Z^{(5)} = \frac{1 - (4k - b_2)(\phi - 2k\phi^2/3 + k^2\phi^3/6)}{(1 - k\phi)^4}. \quad (28)$$

Полагая в (26)–(28), как и в (24),  $b_2 = 2.069343$ , мы можем теперь использовать коэффициент  $k$  в качестве параметра компьютерной подгонки к базе данных, полученных методом численного эксперимента [4]. Результат такой операции для различных приближений приведен в табл. 1 (квадрат смешанной корреляции  $R^2$  характеризует качество компьютерной подгонки). Обратная величина  $k$  дает максимально возможное значение  $\phi$ , и из табл. 1 хорошо видно, как расширяется область

**Таблица 1.** Значения коэффициента  $k$  и квадрата смешанной корреляции  $R^2$  для различных приближений уравнения состояния (26)

№	$k$	$R^2$
2	1.588014	0.998941
3	1.269676	0.99956
4	1.117383	0.999677
5	0.842222	0.908272

Обозначение: № – номер приближения.

**Таблица 2.** Численное представление уравнения состояния (29) в сравнении с данными компьютерного моделирования [4]

$\phi$	$Z$ [4]	$Z^{(4)}$ (29)	$\frac{ Z^{(4)} - Z }{Z} 100\%$
0.1729	1.516	1.509	0.46
0.1891	1.583	1.579	0.27
0.2039	1.652	1.647	0.30
0.2425	1.852	1.850	0.08
0.3006	2.241	2.245	0.18

действия уравнения состояния при движении вверх по иерархии приближений. Максимальная точность подгонки достигается в четвертом приближении, которому соответствует уравнение (27). (Сам факт прохождения точности подгонки через максимум в иерархии приближений связан с тем обстоятельством, что при последовательном добавлении членов более высокого порядка малости, мы продолжаем пользоваться все тем же единственным параметром подгонки [3].) При указанном в табл. 1 значении  $k$  уравнение состояния (27) принимает численную форму

$$Z^{(4)} \approx \frac{1 - 1.283\phi + 0.478\phi^2}{(1 - 1.117\phi)^3}. \quad (29)$$

В табл. 2 проведено сравнение фактора сжимаемости, рассчитанного по уравнению (29), с данными численного эксперимента [4]. Отклонения, показанные в последнем столбце, составляют в среднем около четверти процента, что свидетельствует о прецизионном характере уравнения состояния (29) по отношению к используемой базе данных. Последняя, естественно, сама содержит погрешности (о чем сообщалось и в [4]), а потому значение  $k$  в вышеприведенных уравнениях со-

стояния может уточняться. Независимо от этого, можно констатировать, что первый опыт применения новой теории уравнения состояния к смесям продемонстрировал ее широкие возможности и привел к впечатляющим результатам. Более широкую апробацию можно будет провести, когда появится стандартная база данных для смесей во всем интервале плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134) и грантов Пре-

зидента РФ для ведущих научных школ (код проекта № 789.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1764.
2. Русанов А.И. // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 171.
3. Русанов А.И. // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 247.
4. Enciso E., Almarza N.G., Calzas D.S., Gonzalez M.A. // Mol. Phys. 1997. V. 92. № 2. P. 173.



## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:547.284

### ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИГИДРОТРИОКСИДОВ

© 2005 г. О. М. Заречная, А. Ф. Дмитрук, И. А. Опейда

*Национальная академия наук Украины*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк*

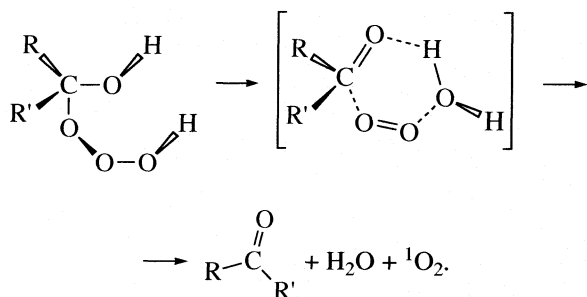
*E-mail: dmitruk@infou.donetsk.ua*

Поступила в редакцию 22.04. 2004 г.

Проведен *ab initio* расчет и теоретический анализ реакции термоллиза гидротриоксидов спиртов  $C_2H_5CH(OH)O_3H$ ,  $(CH_3)_2C(OH)O_3H$ ,  $C_2H_5C(CH_3)(OH)O_3H$ ,  $CH_3CH(OH)CH(OH)O_3H$ ,  $CH_3CH(OH)C(CH_3)(OH)O_3H$ . Установлена структура переходного состояния, исследовано влияние на энергетический барьер учета электронной корреляции и эффекта сольватации.

При низкотемпературном озонировании различных органических соединений – алкилароматических углеводов, спиртов, простых эфиров, ацеталей, альдегидов, кетонов, аминов и др. – в качестве неустойчивых промежуточных соединений образуются соответствующие гидротриоксиды (ГТО) [1–5]. Установлено, что термическое разложение ГТО проходит как реакция первого порядка [1–6]. Следует отметить, что среди продуктов процесса распада ГТО обнаружены альдегиды, кетоны, органические кислоты, спирты, вода и кислород. Термическое разложение ГТО сопровождается интенсивной хемилюминесценцией (ХЛ) в видимой и ИК-областях. Предполагается, что эмиттером ХЛ в видимой области являются карбонильные соединения, а эмиттером ХЛ в ИК-области – синглетный кислород [3].

Необходимо отметить, что реакция распада ГТО не является простым разрывом одной из связей O–O, а происходит по согласованному механизму, включающему разрыв и образование сразу нескольких связей. Набор продуктов термоллиза во многом определяется структурой переходного состояния реакции. Для случая ГТО альдегидов [5], а также для ГТО ацеталей [6] предложен механизм распада, проходящий через образование шестичленного циклического переходного состояния (ПС):



Известны попытки расчета электронной структуры некоторых триоксидов [1–3], однако, отсутствует теоретический анализ реакции термоллиза этих соединений.

Цель настоящей работы – квантово-химическое исследование предложенного в [5, 6] механизма на примере реакций распада следующих ГТО спиртов, кинетика которых была исследована в [7]:  $C_2H_5CH(OH)O_3H$  (I),  $(CH_3)_2C(OH)O_3H$  (II),  $C_2H_5C(CH_3)(OH)O_3H$  (III),  $CH_3CH(OH)CH(OH)O_3H$  (IV),  $CH_3CH(OH)C(CH_3)(OH)O_3H$  (V).

Расчеты *ab initio* производились с использованием программного комплекса GAMESS [8] в рамках метода RHF SCF в базисе 6–311G. Полная оптимизация геометрии исходных ГТО, структур ПС и продуктов для газовой фазы производилась на вычислительном уровне RHF/6–311G, а также с учетом корреляционной поправки второго порядка теории возмущений Меллера-Плессета (MP2). Для каждой оптимизированной структуры выполнялся гармонический вибрационный анализ с целью расчета энергии нулевых колебаний и термодинамических характеристик. Эффекты сольватации (в ацетоне и дихлорметане) оценивались с применением сольватационной модели PCM [9].

Седловые точки поверхностей потенциальной энергии, соответствующие ПС реакций, идентифицировались по двум критериям: точность локализации (норма градиента менее 0.0001) и наличие единственной мнимой частоты, соответствующей координате данной реакции.

На рис. 1 в качестве типичного примера представлена структура переходного состояния для реакции распада  $(CH_3)_2C(OH)O_3H$ , стрелками обозначены направления колебания атомов реакционного центра, соответствующие распадной моде. Значения мнимых частот  $\nu^\ddagger$  этих мод для всего ряда реакций распада ГТО приведены в табл. 1.

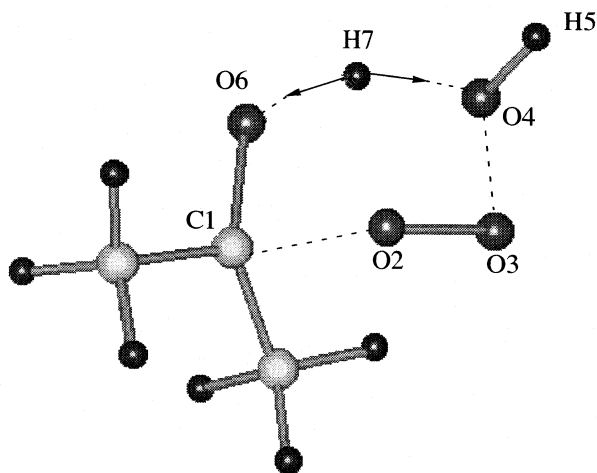


Рис. 1. Структура переходного состояния реакции распада  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_3\text{H}$ .

Полученные значения свидетельствуют о том, что кривизна поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в районе ПС во всех случаях близка, и только для III наблюдается ее уменьшение.

Из анализа геометрических характеристик ПС для реакций с участием ГТО I–V следует, что геометрические характеристики реакционного центра практически не зависят от структуры исходных ГТО. Атомы реакционного центра ПС образуют шестичленный цикл (рис. 1) в форме кресла. Интересно отметить, что образование шестичленного ПС характерно также для реакции распада других полиоксидных соединений, в частности, тетраоксидов [10]. Углы между связями в цикле составляют:  $\angle\text{C1O2O3} \approx 106^\circ$ ,  $\angle\text{O2O3O4} \approx 112^\circ$ ,  $\angle\text{O3O4H7} \approx 85^\circ$ ,  $\angle\text{O4H7O6} \approx 163^\circ$ ,  $\angle\text{C1O6H7} \approx 113^\circ$ ,  $\angle\text{O2C1O6} \approx 93^\circ$ .

В седловой точке фактически происходит структурное выделение одного из продуктов –  $^1\text{O}_2$  ( $R(\text{C1}-\text{O2}) = 1.92\text{--}1.99 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O2}-\text{O3}) = 1.32\text{--}1.33 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O3}-\text{O4}) = 1.95\text{--}2.03 \text{ \AA}$ ). Формирование другого продукта – молекулы воды – путем отрыва атома

водорода от спиртовой группы определяется сильным колебанием (см.  $\nu^\ddagger$  в табл. 1) атома водорода между практически неподвижными атомами C и O ( $R(\text{O6}-\text{H7}) = 1.11\text{--}1.14 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O4}-\text{H7}) = 1.30\text{--}1.35 \text{ \AA}$ ). Одновременное уменьшение в ПС связи C1–O6 на  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  свидетельствует о начале образования карбонильной группы третьего продукта – кетона ( $R(\text{C1}-\text{O6}) = 1.30\text{--}1.32 \text{ \AA}$ ).

Идентификация ПС была подтверждена расчетом по методу внутренней координаты реакции (IRC) [11], построенной на вычислительном уровне RHF/6–311G. Установлено, что найденные структуры ПС в каждом случае эволюционно связаны как с реагентом, так и с продуктами реакции вдоль минимального энергетического пути реакции. Полученный результат представлен на рис. 2, на котором изображена зависимость изменения общей электронной энергии системы от изменения длины образующейся в ходе реакционного акта связи O4–H7 и рвущейся связи C1–O2 для реакции с участием III.

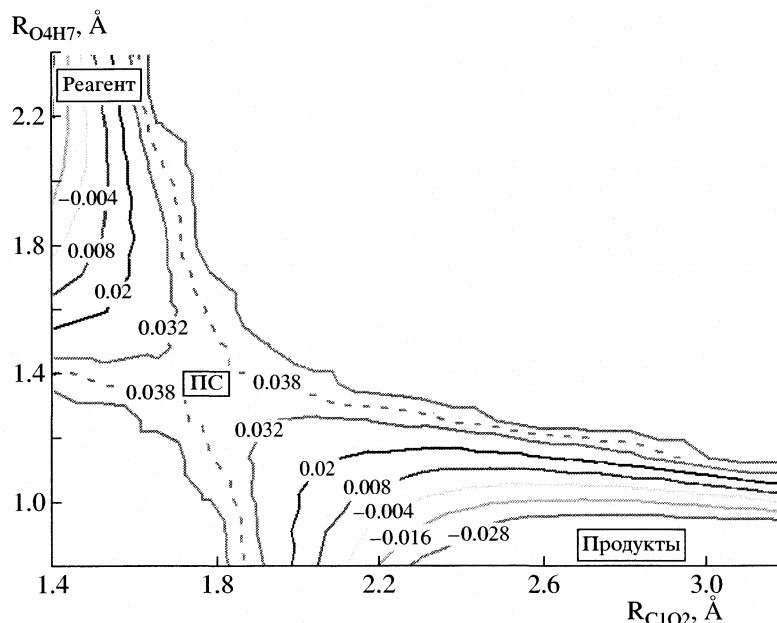
В таблице 1 приведены рассчитанные активационные параметры: энергия активации ( $\Delta E^\ddagger$ ) (с учетом энергии нулевых колебаний), энтропия активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) и экспериментальные значения энергий активации ( $E_{\text{эксп}}$ ) реакций распада оксигидротриоксидов (I–V). Рассчитанные энергии активации определялись как разность между значениями общей электронной энергии ПС и общей электронной энергии исходного триоксида. При этом к полученному результату добавлялась разность энергий нулевых колебаний (ZPVE) ПС и триоксида. Поправки на энергию нулевых колебаний в изученном ряду реакций лежат в пределах от  $-19$  до  $-22$  кДж/моль для расчетов RHF/6–311G//RHF/6–311G и от  $-9.6$  до  $-12.3$  кДж/моль для MP2//RHF/6–311G.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ряд активационных параметров субстратов (I–V) характеризуется незначительным изменением энтропии и более существенным изменением энергии активации. Данные расчетов показывают, что учет электронной корреляции позволяет

Таблица 1. Значения энергий ( $\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль) и энтропий активации ( $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)), и мнимых частот распадных мод ( $\nu^\ddagger$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) для реакций распада оксигидротриоксидов I–V

ГТО	$\Delta E^\ddagger(\text{I})$	$\Delta E^\ddagger(\text{II})$	$\Delta E^\ddagger(\text{III})$	$\Delta E^\ddagger(\text{IV})$	$-\Delta S^\ddagger(\text{II})$	$\nu^\ddagger$	$E_{\text{эксп}}$
I	173.0	109.3	161.2	160.4	6.2	1021	71.1
II	150.9	90.0	125.7	126.3	8.8	997	56.0
III	149.3	88.0	120.4	118.2	6.2	682	44.7
IV	165.5	111.6	159.5	156.5	7.1	1128	59.8
V	166.9	103.2	155.3	154.9	0.8	1046	56.0

Обозначения:  $\Delta E^\ddagger(\text{I})$ ,  $\Delta E^\ddagger(\text{II})$ ,  $\Delta E^\ddagger(\text{III})$  и  $\Delta E^\ddagger(\text{IV})$  – энергии, рассчитанные методами соответственно RHF/6–311G//RHF/6–311G, MP2//RHF/6–311G, RHF/6–311G//RHF/6–311G (дихлорметан) и RHF/6–311G//RHF/6–311G (ацетон).



**Рис. 2.** Контурная диаграмма электронной энергии системы  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_3\text{N}$ . Цифры возле кривых означают относительное изменение общей электронной энергии (а.е.) в ходе реакционного акта. За ноль принята общая электронная энергия исходного ГТО.

существенно приблизить рассчитанные значения энергии активации к экспериментальным. Значения  $\Delta E^\ddagger$ , полученные в MP2//RHF/6-311G, соответствуют данным термохимических расчетов энергии активации распада триоксидов в газовой фазе (96–100 кДж/моль [12]). К сожалению, в настоящее время невозможен одновременный учет энергии корреляции электронов и сольватационного эффекта. Согласно данным табл. 1, учет растворителя приводит, во-первых, к понижению значений  $\Delta E^\ddagger$ , приближая их к экспериментальным (однако не так существенно, как учет электронной корреляции), во-вторых, рассчитанные значения энергий активации в ряду I–V изменяются симбатно экспериментальным. Необходимо отметить, что выбор растворителя мало влияет на величины рассчитанных энергий активации и не меняет характера изменения реакционной способности в изученном ряду соединений, что соответствует литературным данным. Так, в работе [7] установлено, что природа растворителя мало влияет на величину  $\Delta G^\ddagger$  реакции термолитиза ГТО.

Наблюдающийся факт можно объяснить тем, что ПС изученных реакционных систем близки по структуре и имеют практически одинаковое зарядовое распределение на атомах реакционного центра. Рассчитанное распределение зарядов на атомах в ПС представлено в табл. 2.

Как свидетельствуют данные табл. 2, заряды на атомах реакционного центра мало чувствительны к структуре исходных изомерных спиртов и практически не изменяются при переходе от од-

ной молекулы к другой, что, вероятно, и предопределяет неспецифическое влияние растворителя на реакционную способность изученных ГТО.

Таким образом, в ряду изученных реакций получены однотипные шестичленные структуры для ПС ГТО спиртов, которые практически не зависят от вариации заместителей при атоме углерода реакционного центра. Учет электронной корреляции существенно улучшает согласие рассчитанных активационных параметров с экспериментальными. Малая чувствительность зарядового распределения на атомах ПС к структуре исходного триоксида объясняет неспецифическое влияние растворителя на изменение реакционной способности гидротриоксидов.

**Таблица 2.** Величины электронных зарядов на атомах реакционного центра в ПС (нумерацию атомов см. рис 1)

ПС	C1	O2	O3	O4	H7	O6
I	0.276	-0.179	-0.144	-0.519	0.434	-0.493
II	0.346	-0.185	-0.142	-0.534	0.419	-0.518
III	0.390	-0.190	-0.143	-0.531	0.416	-0.523
IV	0.265	-0.207	-0.134	-0.502	0.438	-0.501
V	0.376	-0.184	-0.129	-0.531	0.415	-0.528

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plesnicar B., Tuttle T., Cerkovnik J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 38. P. 11553.
2. Wu A.N., Cremer D., Plesnicar B. // Ibid. 2003. V. 125. № 31. P. 9395.
3. Wu A.N., Cremer D., Gauss J. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 41. P. 8737.
4. Mvula E., von Sonntag C. // Org. & Biomolec. Chem. 2003. V. 1. № 10. P. 1749.
5. Stary F.E., Emge D.E., Myrray R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 7. P. 1880.
6. Kovac F., Plesnicar B. // Ibid. 1979. V. 101. № 10. P. 2677.
7. Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Комиссаров В.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 304.
8. Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
9. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. 1981. V. 55. P. 117.
10. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Онейда И.А. // Теорет. и эксперим. химия. 2003. Т. 39. № 5. С. 275.
11. Baldrige K.K., Gordon M.S., Stecler R., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5107.
12. Nangia P.S., Benson S.W. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3105.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.542.941

РОЛЬ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ  
КАТАЛИЗАТОРА  $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2005 г. Ким Ен Хва, Е. В. Лифанов, К. П. Жданова, С. Э. Копылов,  
А. В. Торопова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт

Иркутский государственный университет  
E-mail: jonic@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Исследована активность кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера–Тропша, приготовленных методом смешения с концентрациями активного компонента от 5 до 20% при температуре прокалики от 450 до 850°C. Показано наличие двух активных центров Co в катализаторах Co на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что отсутствие зависимости между дисперсностью активного компонента и активностью катализатора может быть обусловлено влиянием гидроксильных основных групп катализатора  $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в синтезе Фишера–Тропша.

В первой части данного сообщения были представлены результаты по формированию текстуры и образованию кристаллитов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в зависимости от условий термообработки и содержания Co в образцах, приготовленных методом смешения бемита с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (СМ) и образцов, приготовленных методом пропитки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ПР). Выявлено, что характер изменения текстуры от содержания кобальта зависит от способа приготовления катализатора: в образцах СМ – чем больше содержание Co, тем меньше размер радиуса пор и наоборот, в образцах ПР – чем больше содержание Co, тем больше размер радиуса пор. Кроме того, в ходе термообработки получены образцы с разным количеством и размером кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что представляет интерес в поведении этих катализаторов в синтезе Фишера–Тропша (СФТ). В настоящей работе представлены результаты испытания образцов катализаторов в СФТ (в основном, образцы СМ) и влияние дисперсности кобальта и основных групп  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на активность в СФТ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение поверхности кобальта и количество основных ОН-групп в восстановленных образцах катализаторов проводили импульсным хроматографическим методом при 25°C. В качестве адсорбата использовали очищенный от влаги  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Подробности этой методики описаны в [1]. Выбраны следующие условия предварительной тренировки: окисление кислородом при 450°C в течение 1 ч; восстановление водородом при 450°C в течение 1 ч; продувка гелием при температуре 400 °C в течение 1 ч. После трени-

ровки образцы охлаждали в токе гелия до 25°C и импульсами подавали  $\text{O}_2$  до полного насыщения. Аналогично тренировку проводили и перед адсорбцией  $\text{CO}_2$ .

Перед проведением каталитических испытаний образец катализатора восстанавливали в водорододе с объемной скоростью  $sV \approx 400 \text{ ч}^{-1}$  при 400°C в течение 4 ч. Испытания образцов катализаторов проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении  $p = 1 \text{ МПа}$ ,  $sV \approx 100 \text{ ч}^{-1}$  и варьировании температуры проведения процесса в интервале 175–275°C. Анализ продуктов СФТ проводили хроматографическим методом. Анализ состава жидких углеводородов–продуктов СФТ проводили методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (спектрометр ЯМР фирмы Varian-VXR 500 S, с рабочей частотой для ядер  $^1\text{H}$  500 МГц). Расчет  $\alpha$  вели на основании распределения Шульца–Флори.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Поверхностные свойства  $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .* В табл. 1 представлены данные хемосорбции  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  при температуре ~20°C. Величина хемосорбции  $\text{O}_2$  прямо пропорциональна поверхности активного компонента Co, а  $\text{CO}_2$  – свободной поверхности носителя в катализаторе [1].

Как видно из данных табл. 1, величина хемосорбции адсорбатов зависит от условия термообработки образцов. Для Co-5-600 величина хемосорбции кислорода на порядок ниже, чем для Co-5-450. Такое резкое падение поверхности кобальта не связано с процессом укрупнения оксида кобальта в ходе термообработки, о чем свидетельствуют данные по  $\text{CO}_2$ : поглощение практически одинаково для образцов Co-5-450 и -600. Известно [2],

**Таблица 1.** Данные хемосорбции O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> образцов СМ в зависимости от температуры термообработки

$D/l, \text{Co}_3\text{O}_4$	$t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{O}_2} \times 10^2, \text{мкмоль/м}^2$	$V_{\text{CO}_2} \times 10^2, \text{мкмоль/м}^2$
$c_{\text{CoO}} = 5 \text{ мас. \%}$			
–	450	3.6	5.3
–	600	0.3	5.8
–	850	0.4	7.7
$c_{\text{CoO}} = 10 \text{ мас. \%}$			
124/59	450	15.3	6.3
143/71	600	17.6	7.9
155/76	850	13.7	6.6
$c_{\text{CoO}} = 15 \text{ мас. \%}$			
150/68	450	10.6	4.6
155/75	600	10.8	6.3
186/80	850	3.5	3.9
$c_{\text{CoO}} = 20 \text{ мас. \%}$			
176/83	450	23.3	4.9
186/100	600	27.6	7.9
233/134	850	23.8	5.0

Обозначения:  $V_{\text{O}_2}, V_{\text{CO}_2}$  – удельные объемы O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, затраченные на хемосорбцию образцов;  $D$  – условный диаметр кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Å и  $l$  – высота пика рефлекса 2, 435 Å в мм.

что ионы кобальта внедряются в приповерхностные тетраэдрические вакансии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так как “энергия предпочтения” катионов Co велика по отношению к катиону алюминия. Эти ионы Co<sub>Td</sub><sup>2+</sup> устойчивы и не переходят в другое состояние. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что основная часть оксида кобальта образца Co-5-450, восстанавливаемого в водород, участвует в образовании поверхностной шпинели CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при термообработке 600°C. Последующее увеличение температуры прокалики образца Co-5 не приводит к изменению хемосорбции O<sub>2</sub>, в то время как поглощение CO<sub>2</sub> увеличивается. По-видимому, появление дополнительных центров хемосорбции CO<sub>2</sub> обусловлено дальнейшим увеличением фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

Для образцов Co-10, -15 и -20 поглощение адсорбатов при увеличении температуры прокалики имеет экстремальный характер с максимумом при 600°C. Эти результаты вызывают особый интерес, учитывая то, что термообработка приводит к увеличению размера, и количества кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за счет рентгеноаморфного оксида кобальта. Источником приращения количества кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не являются как ионы кобальта, внедренные в приповерхностные пустоты решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и фаза CoO, образуемая за счет сильного взаимодействия с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [3], так как они стабилизированы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Расчеты пока-

**Таблица 2.** Активность и селективность катализаторов СФТ в зависимости от температуры термообработки

$t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	175°C			200°C			225°C			250°C			275°C		
	$a$	$a'$	$\alpha$	$a$	$a'$	$\alpha$	$a$	$a'$	$\alpha$	$a$	$a'$	$\alpha$	$a$	$a'$	$\alpha$
$c_{\text{CoO}} = 5 \text{ мас. \%}$															
450	8	0.1	0.95	9	0.2	0.67	12	1.8	0.35	25	4.7	0.26	58	11.5	0.35
600	6	0.1	0.02	7	0.1	0.1	8	0.3	0.11	15	2.1	0.17	36	6.1	0.22
850	1	0.1	–	6	0.1	–	6	0.4	–	6	0.2	0.1	9	1.1	0.3
$c_{\text{CoO}} = 10 \text{ мас. \%}$															
450	7	0.1	0.83	11	0.3	0.67	64	9.0	0.42	85	26.9	0.4	90	27.1	0.48
600	5	0.1	–	7	0.1	0.27	7	0.8	0.2	39	11.7	0.21	55	14.8	0.43
850	8	0.1	0.28	70	19	0.19	96	28.3	0.16	96	28.8	0.18	96	27.2	0.35
$c_{\text{CoO}} = 15 \text{ мас. \%}$															
450	6	0.1	0.79	9	0.2	0.36	12	1.4	0.15	54	17	0.26	94	29	0.24
600	7	0.0	0.6	8	0.1	0.24	15	1.8	0.13	57	2.8	0.25	72	23.7	0.25
850	5	0.0	0.82	8	0.1	0.72	13	1.1	0.42	38	8.1	0.23	89	30.8	0.26
$c_{\text{CoO}} = 20 \text{ мас. \%}$															
450	10	0.1	0.34	87	25.7	0.24	91	24.9	0.27	91	25.3	0.38	93	26.3	0.3
600	7	0.0	0.1	70	21.8	0.1	98	29.8	0.38	93	28.8	0.22	93	28.7	0.23
850	8	0.0	0.35	76	23.7	0.28	93	28.5	0.3	92	27.3	0.3	93	28.2	0.43

Обозначения:  $a$  – конверсия CO в СФТ,  $a'$  – конверсия в CO<sub>2</sub>,  $\alpha$  – степень конденсации в уравнении Андерсона–Шульца–Флори; ( $m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1}$ ) для СФТ. Прочерк обозначает, что в продуктах определяются только CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>.

зали, что относительное увеличение хемосорбции кислорода с повышением температуры прокалики образцов с 450°C до 600°C связано с ростом поверхности ( $s_{кр}$ ) кристаллитов  $Co_3O_4$ , который обусловлен увеличением их количества и размера (для Co-10:  $O_2$  – 1.15 раза,  $s_{кр}$  – 1.6 раза; Co-15:  $O_2$  – 1.02 раза,  $s_{кр}$  – 1.18 раза; Co-20:  $O_2$  – 1.17 раза,  $s_{кр}$  – 1.35 раза). С другой стороны, чем меньше кристаллиты оксида кобальта, тем больше должен хемосорбироваться  $O_2$  после их восстановления.

Из анализа приведенных данных следует, что рентгеноаморфный оксид кобальта (наиболее мелкодисперсный), участвующий в приращении и увеличении количества кристаллитов  $Co_3O_4$ , при восстановлении мало или совсем не хемосорбирует кислород при температуре ~20°C. Такими частицами могут быть комплексы оксида кобальта с электронодонорными группами, т.е. основными ОН-группами, о чем свидетельствуют данные увеличения поглощения  $CO_2$  при повышении температур термообработки с 400°C до 600°C, с учетом, что хемосорбция  $CO_2$  на  $\gamma-Al_2O_3$  происходит с участием основных ОН-групп с образованием бикарбонатных поверхностных соединений [1]. Уменьшение хемосорбции  $O_2$  при дальнейшем повышении термообработки для этих образцов, по-видимому, обусловлено дальнейшим уменьшением рентгеноаморфного оксида кобальта, связанного с увеличением размера и количества кристаллитов  $Co_3O_4$ . Уменьшение хемосорбции  $CO_2$  в этих образцах, вероятно, связано с увеличением покрытия  $\gamma-Al_2O_3$  кристаллитами  $Co_3O_4$ , так как скорость увеличения их роста выше, чем скорость роста кристаллитов  $\gamma-Al_2O_3$ , например для Co-20 при термообработке при 800°C по отношению к 600°C скорость роста выше в 2 раза.

Из анализа приведенных данных следует, что на поверхности образцов катализатора  $CoO_x/\gamma-Al_2O_3$  имеются кристаллиты  $Co_3O_4$ , внедренные катионы  $Co_{Td}^{2+}$  и рентгеноаморфный оксид кобальта двух типов, один из которых находится в комплексе с основными поверхностными ОН-группами. В результате варьирования содержания кобальта и температуры термообработки, полученные образцы различаются размером кристаллитов  $Co_3O_4$  и количеством поверхностных ОН-групп.

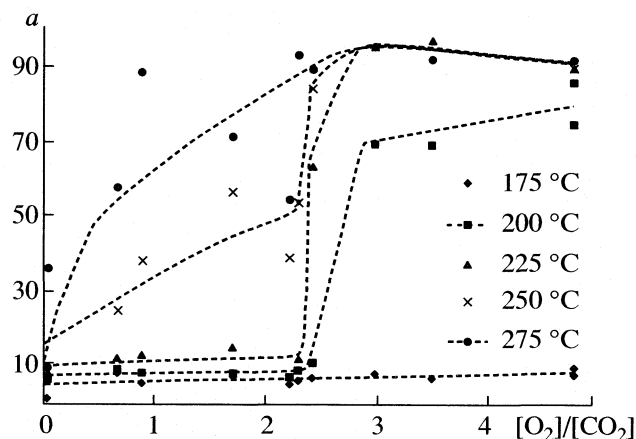
*Синтез Фишера–Тропша (СФТ) на  $CoO_x/\gamma-Al_2O_3$ .* В табл. 2 приведены расчетные данные по конверсии СО ( $a$ ), степени конденсации ( $\alpha$ ) в СФТ (количество  $CO_2$ ), исходя из газовых продуктов СФТ, полученные на этих образцах при разных температурах опыта. Условную конверсию СО оценивали по уменьшению его доли в составе газа (истинная конверсия СФТ выше условной на коэффициент, характеризующий парциальное давление высококипящих продуктов СФТ) и конверсии СО в нелетучие побочные продукты.

Основные данные  $\alpha$  рассчитаны по содержанию пентана и гексана в продуктах СФТ по уравнению Шульца–Флори. Полученные величины позволяют выявить тенденцию изменения величины  $\alpha$  в зависимости от условий опыта и найти взаимосвязь  $\alpha$  с физико-химическими свойствами [4], так как рост цепи обусловлен кинетическими факторами, а термодинамически более благоприятно образование низкомолекулярных углеводородов [5].

Из представленных данных по СФТ следует, что термообработка образцов с содержанием Co-15 и 20% мало влияет на конверсию, тогда как для образцов с содержанием Co-5 и 10% это влияние значительно. Если для образцов Co-5 можно обосновать снижение конверсии в ходе термообработки за счет снижения поверхности активного компонента, то, как видно (табл. 1) образцы Co-10-600 характеризуется большой удельной поверхностью Co ( $O_2^-$  –  $17.6 \times 10^{-2}$  мкмоль/м<sup>2</sup>), но более низкой конверсией, чем Co-10-450 и -850. Отсутствие зависимости конверсии СФТ от удельной поверхности активного компонента наглядно демонстрируется для Co-15: термообработка образца при 850°C приводит к снижению удельной поверхности Co в три раза (табл. 1), но конверсия СО в СФТ при этом практически не изменяется.

Отсутствие связи конверсии СО в СФТ от поверхности активного металла указывает на то, что помимо поверхности активного металла существует ряд других факторов, влияющих на конверсию СО. Одним из таких факторов может служить влияние матрицы  $\gamma-Al_2O_3$ , которая характеризуется и основными гидроксильными группами. Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что действительно для образцов Co-5 и -10, прошедших разную термообработку, наблюдается антибатная зависимость между конверсией СО в СФТ и количеством основных гидроксильных групп (по адсорбции  $CO_2$ ). Исходя из того, что на активность катализаторов в СФТ влияют как поверхность активного металла, так и количество гидроксильных групп, можно предположить, что в активный комплекс входят и гидроксильные группы матрицы  $\gamma-Al_2O_3$ . В связи с этим правомерно рассматривать активный центр СФТ как совокупность поверхности активного металла и основных гидроксильных групп, приняв за выражение их соотношение Co/ОН, характеризующее строение активного комплекса катализатора.

На рисунке приведены зависимости конверсии СФТ образцов при разных температурах опыта (независимо от условий термообработки и содержания кобальта в них) от количественного соотношения хемосорбированных  $O_2/CO_2$ . Из рисунка видно, что на активность катализатора существенно влияет отношение количества адсорбированно-



Зависимости конверсии СФТ образцов от количественного соотношения  $O_2/CO_2$  при разных температурах опыта.

го  $O_2/CO_2$ . Особенно наглядно это наблюдается при низких температурах проведения СФТ (200–225°C). Для каждой температуры существует критическое значение этого соотношения. Из рисунка видно, что избыточное содержание ОН-групп оказывает тормозящий эффект на конверсию СО. При этом наблюдается сдвиг критической точки резкого роста кривых конверсии СО от температуры опыта в сторону меньшего соотношения  $O_2/CO_2$ . Как видно из рисунка с повышением температуры опыта до 275°C конверсия СФТ практически не меняется, это обусловлено достижением равновесной концентрации, что подтверждается термодинамическими расчетами по [5].

Полученные данные о тормозящем эффекте основных ОН-групп в конверсии СО подтверждают ранее высказанные предположения о каталитическом центре типа  $[Co^0L\text{-центр}]$ , в котором за счет L-центра происходит ослабление связи в СО, что приводит к увеличению скорости его гидрирования [6].

При сопоставлении данных по степени конденсации  $\alpha$  образцов, испытанных при 175°C, выявляется тенденция:  $\alpha$  наиболее высокая на образцах, обработанных при 450°C, а при переходе к образцам, подвергшимся термообработке при 600°C — резко падает (кроме Со-15). На основании этой тенденции можно сделать предположение, что предшественником активно конденсирующего центра является комплекс рентгеноаморфного мелкодисперсного оксида кобальта с основными гидроксильными группами.

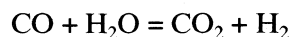
Также следует отметить, что величина  $\alpha$  растет с повышением температуры опыта для образцов, у которых  $\alpha$  была низка при 175°C и наоборот — эта величина уменьшается при высоком начальном значении  $\alpha$ .

Проведенный анализ представленных данных по изменению конверсии и  $\alpha$  в СФТ от температу-

ры опыта можно интерпретировать с позиции наличия двух типов активных центров: кластер типа  $Co_x^0OH_y$ , где  $x$  и  $y$  — переменные, и кристаллиты  $Co^0$ , на активность которых влияют основные ОН-группы.

В табл. 2 представлены данные образования  $CO_2$  в процессе СФТ (при 175°C  $CO_2$  практически не образуется). С повышением температуры опыта, образование  $CO_2$  зависит как от содержания кобальта в образцах, так и от температуры их термообработки. Из представленных данных следует, что повышение температуры термообработки катализаторов снижает количество образующегося  $CO_2$  в СФТ для Со-5. Для образцов Со-10 и -15 происходит снижение при термообработке 600°C, а при 850°C — количество  $CO_2$  увеличивается, т.е. изменение содержания  $CO_2$  в продуктах СФТ для этих каталитических систем проходит через минимум в зависимости от температуры термообработки. Для образца Со-20 изменение термообработки практически не сказывается. Исходя из пропорционального роста общей конверсии и  $CO_2$  для данного образца можно утверждать, что активными центрами образования  $CO_2$  являются кристаллиты  $Co^0$ . В таком случае следует ожидать, что для образцов Со-10 и -20 при повышении температуры термообработки будет происходить увеличение образования  $CO_2$ , так как повышение температуры приводит к росту количества кристаллитов (табл. 2), но как уже было отмечено это не наблюдается.

Динамика образования  $CO_2$  в СФТ носит такой же характер, как и конверсия СО, представленная на рисунке. Возможность образования  $CO_2$  в СФТ связана с протеканием побочных реакций водяного газа



и Белла–Будуара



В настоящее время у нас отсутствуют экспериментальные данные, которые говорили бы в пользу протекания той или иной реакции, но в пользу протекания реакции Белла–Будуара указывает факт возрастания выхода  $CO_2$  с ростом соотношения  $O_2/CO_2$ . В принципе, поверхностные основные ОН-группы можно приближенно рассматривать как  $H_2O$ . В таком случае уменьшение этого соотношения должно усилить реакцию водяного газа, исходя из принципа Ле-Шателье, что нами не наблюдается. Проведенный анализ методом ЯМР состава жидких продуктов СФТ, показал, что в жидких продуктах имеется сигнал в спектре ЯМР  $^1H$  со значением химического сдвига 3.6 м.д., который был отнесен нами к структурам, содержащим ацетиленовую связь  $C\equiv C-$ , причем содержание этих соединений росло с увеличением со-



держания кобальта в образцах катализатора. Наиболее вероятный путь образования ацетиленовых соединений путем СФТ – это карбидно-карбеновый механизм.

В результате анализа полученных данных нами предлагается модель активных центров кобальтовых катализаторов СФТ.

1. При малых концентрациях Со происходит его внедрение в тетраэдрические узлы решетки носителя оксида алюминия с образованием структуры типа шпинели. При этом кобальт в виде шпинели проявляет низкую активность в СФТ [2].

2. При увеличении концентрации кобальта от 5 до 10% наблюдается образование мелкокристаллического кобальта, не окисляемого кислородом за счет донорно-акцепторного взаимодействия с основными гидроксильными группами носителя. Наличие таких кластеров увеличивает степень конденсации  $\alpha$  продуктов СФТ.

3. При дальнейшем увеличении содержания кобальта до 15% и выше наблюдается образование крупных кристаллитов, при этом заметно снижается степень конденсации в сторону образования низкомолекулярных продуктов СФТ, что хорошо согласуется с представлениями Хасина [7].

В результате проведенных исследований нами установлено, что на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  не наблюдается эпитаксиального роста кристаллитов Со. Кроме того, проведенные исследования кобальтовых катализаторов в СФТ на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  показали, что варьирование термообработки и содер-

жания кобальта оказывает значительное влияние на конверсию СО и образование продуктов СФТ. Это обусловлено образованием различных активных каталитических центров на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Выявлена определяющая роль основных ОН-групп поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в торможении реакции конденсации Фишера–Тропша, а также в образовании побочных продуктов реакции Белла–Будуара.

Авторы выражают благодарность за предоставление образцов катализаторов С.А. Скорниковой.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № Л0131/2039 по федеральной целевой программе “Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданова К.П., Рычагова О.А., Ищенко Е.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 2939.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
3. Ji L., Lin J., Zeng H.C. // J. Phys. Chem. 2000. В. 204. Р. 1783.
4. Ji L., Lin J., Zeng H.C. // Ibid. 2000. В. 204. Р. 1783.
5. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
6. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. № 1. С. 43.
7. Хасин А.А., Пармон В.Н. // Изв. АН. 1999. № 4. С. 503.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.124

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНОЛА-2

© 2005 г. А. И. Пылинина\*, Е. П. Доброва\*, И. И. Михаленко\*, Т. В. Ягодновская\*\*

\*Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: pylinina@list.ru

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

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Изучена каталитическая активность в реакциях бутанола-2 натрий-цирконий-фосфатов семейства Nasicon состава  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 0, 0.15, 0.25, 0.35$ , до и после их обработки в плазме тлеющего разряда кислорода. Установлено, что после плазмохимической обработки (ПХО) выход бутанов в реакции дегидратации может быть увеличен в 1.5–3 раза с селективностью 100%. Наибольший эффект ПХО выявлен на образце, не содержащем медь ( $x = 0$ ), с повышением содержания меди энергия активации реакции дегидратации на образцах без ПХО уменьшается, а после ПХО – увеличивается. Для анализа кислотности поверхности спектрофотометрическим методом изучена тест-адсорбция пиридина: величина адсорбции мало изменяется после ПХО, но зависит от  $x$  и температуры адсорбции.

Воздействие плазмы на состояние поверхности твердых тел активно исследуется в последние десятилетия [1–4]. Изменение химического состава и структуры поверхностного слоя образца после плазмохимической обработки (ПХО) обусловлено одновременным воздействием излучения плазмы и образующихся в ней химически активных частиц – ионов, атомов, радикалов и колебательно-возбужденных молекул. Плазмохимическая технология перспективна и для гетерогенного катализа [5–8], так как при относительно низкой температуре и легко управляемых условиях процесса можно получать катализаторы с уникальными свойствами. Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в различных газовых средах (аргон, кислород, воздух, пары воды) может успешно использоваться для регенерации и модифицирования поверхностей силикагелей, цементов и других сорбентов, а также железных катализаторов гидрирования CO [6].

В отличие от других типов газовых разрядов при обработке в тлеющем разряде сохраняется кристаллическая структура исходных образцов, так как она осуществляется в более мягких условиях – низкие давления плазмообразующих газов (0.1–2 мм рт. ст.), низкие температуры (373–673 К), времена воздействия от нескольких секунд до десятков минут. В процессе приготовления, модифицирования и регенерации катализаторов методом ПХО возникают поверхностные структуры,

и дефекты, обеспечивающие увеличение их активности, селективности и стабильности [6–9].

В качестве объектов исследования выбраны твердые электролиты с каркасной структурой семейства натриевых фосфатов, получивших название Nasicon (Na-super-ionic conductor) вследствие высокой проводимости по ионам натрия [10], в котором соединение  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP) является базовым [10, 11]. При широких вариациях катионного состава они сохраняют структуру NZP при незначительных изменениях параметров элементарной ячейки [12, 13]. Наличие трехмерно связанного межузельного пространства, частично занятого катионами, обуславливает высокую подвижность последних, особенно в случае Na, когда имеет место оптимальное соотношение между размерами мигрирующего иона и каналов миграции. Фосфаты со структурой NZP устойчивы при нагревании до 1675 К, не претерпевают разрушений при радиационном воздействии и термомеханически устойчивы [14]. Материалы типа Nasicon получают твердофазным синтезом и методами “влажной химии” (золь–гель-методом) [10–13], Механохимический метод приготовления NZP-катализаторов предложен в работе [15].

Изучение превращений бутанола-2 с комплексным физико-химическим исследованием медь- и серебросодержащих фосфатов циркония, тория и гафния проведено в работах [16–20]. Авторы установили, что независимо от химического состава анионного каркаса ведущая роль в каталитических превращениях органических веществ на поверхностях ортофосфатов принадлежит иону компенса-

тора (медь, серебро). В работе [19] рассмотрено также влияние центрального в структуре фосфата катиона  $\text{Hf}^{4+}$  на каталитические свойства. Значения кажущейся энергии активации реакций дегидрирования и дегидратации спирта составляли соответственно 30 и 108 кДж/моль, тогда как в случае  $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$  они были равны 71.6 и 75.6 кДж/моль.

В зависимости от природы катиона фосфаты могут проявлять кислотные, основные или окислительно-восстановительные свойства, поэтому перспективным путем получения полифункциональных катализаторов является частичное замещение катионов, например, ионов натрия на ионы меди.

В работах [21, 22] приведены данные о каталитических свойствах двойных и тройных ортофосфатов циркония в реакциях превращения бутиловых спиртов. Было установлено, что активность (суммарный выход кетона и бутенов) и селективность катализаторов зависят от условий протекания реакции и природы иона-компенсатора (меди). На примере изопропанола [23] было показано, что Na-Cu-Zr-фосфаты теряют свои каталитические свойства с ростом концентрации натрия, достигая своего минимального значения каталитической активности у  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Отмечается также [21], что ионы водорода, образующиеся при диссоциативной адсорбции спирта, способны мигрировать в объем фосфата, вытеснять ионы металла ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.) на поверхность, восстанавливая их до металлического состояния, а водород, занимая положение иона серебра в структуре кристалла, образует кислотную группу ( $\text{HPO}_4$ ) без модификации структуры анионного каркаса.

В [24] изучено влияние содержания меди в катионной части натрий-цирконий-фосфата (NZP) на активность в реакциях дегидратации и дегидрирования бутанола-2.

Цель данной работы, продолжающей эти исследования, – установить влияние плазмохимической обработки на каталитическую активность медьсодержащих натрий-цирконий-фосфатов в реакциях бутанола-2.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные катализаторы общей формулы  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , были получены золь-гель методом в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского под руководством проф. А.И. Орловой. Исходными веществами были  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  марки “х.ч.” Стехиометрические количества водных растворов соли щелочного металла и оксихлорида циркония сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, за-

тем медленно добавляли раствор фосфорной кислоты. Образовавшийся гель высушивали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и нагревали последовательно при 200, 600,  $800^\circ\text{C}$  с промежуточным растиранием и отжигом в течение 48 ч.

Синтезировали образцы  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ : контрольный  $x = 0$  (1) и медьсодержащие образцы с  $x = 0.15$  (2), 0.25 (3) и 0.35 (4) при неизменном сохранении химического состава анионного каркаса.

Для изучения каталитических свойств ортофосфатов циркония использовали установку проточного типа с хроматографическим анализом продуктов (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП) при контакте бутанола-2 с образцами 1–4 (30 мг) в интервале температур  $120\text{--}360^\circ\text{C}$  при парциальном давлении спирта 1.87 кПа и скорости потока 1.1 л/ч. Удельную поверхность образцов ( $s_{\text{уд}}$ ) определяли по низкотемпературной десорбции азота методом БЭТ, она составила 5 (1), 50 (2), 10 (3) и 12  $\text{м}^2/\text{г}$  (4). После ПХО величину  $s_{\text{уд}}$  практически не изменялась (например, для образца 3 после ПХО она составляла 12  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Для анализа кислотности поверхности NZP изучали адсорбцию пиридина (Py) из гептана спектрофотометрическим методом. Количество адсорбированного при  $25^\circ\text{C}$  пиридина определяли через 1 и 48 ч в растворе ( $V = 4$  мл) с исходной концентрацией  $c_0 = 0.3$   $\text{мкмоль}/\text{л}$  и навеской катализатора  $m = 20$  мг, а также после прогрева адсорбционных систем при  $60^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч. Величину адсорбции рассчитывали по изменению концентрации пиридина  $\Gamma = (c_0 - c)V/m$ , которая определялась из УФ-спектров пиридина (аналитическая полоса поглощения – 254 нм, экстинкция –  $10^6$  л/(моль см)). Спектры регистрировали при комнатной температуре.

Плазмохимическую обработку проводили в зоне горения тлеющего разряда кислорода в вакуумной проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. Для этой цели использовали реактор, позволяющий обрабатывать твердые образцы в зоне горения разряда с параллельным измерением температуры. Электроды, полые внутри, находились вне зоны протекания реакции и во время горения разряда охлаждались водой. Образцы слоем в 1 мм помещали на кварцевую лопатку. Проточный режим работы обеспечивал отвод газообразных продуктов с последующей их концентрацией в низкотемпературной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Откачку образца проводили до остаточного давления  $10^{-4}$  мм рт. ст., ток разряда составлял 200 мА, а напряжение между электродами – 1.8 кВ. Обработку проводили в течение 15 мин при  $433$  К. В процессе горения разряда наблюдалось фиолетово-розовое свечение. После опыта образец ох-

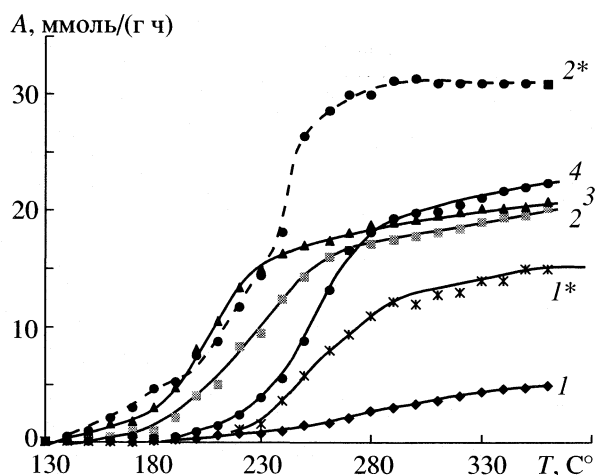


Рис. 1. Температурные зависимости выхода бутенов на исходных (1–4) и обработанных в плазме (1\*, 2\*) образцах  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ;  $x = 0$  (1), 0.15 (2), 0.25 (3) и 0.35 (4).

лаждали до комнатной температуры при откачке. После ПХО все образцы обладали стабильной активностью в реакциях превращения бутанола-2, результаты каталитических опытов воспроизводились.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены температурные зависимости каталитической активности в реакции дегидратации образцов, не подвергавшихся и подвергавшихся ПХО. Наименее активным по выходу продуктов, отнесенному к 1 г катализатора, был катализатор  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , что согласуется с результатами [23], полученными для изопропанола. Выход бутенов зависит от температуры. Конверсия спирта на образцах без ПХО не превышала 60%. На исходных образцах наряду с реакцией дегидратации при температурах выше 200 °C протекает и реакция дегидрирования: выход метилэтилкетона также увеличивается с ростом температуры и достигает 10–14% при 360 °C. Особенности реакции дегидрирования бутанола-2 и энергии

Таблица 1. Отношения выходов бутенов  $A^*/A$  на образцах 1–4, подвергавшихся ( $A^*$ ) и не подвергавшихся ПХО ( $A$ )

$t, ^\circ\text{C}$	1	2	3	4
250	3.9	1.8	1.8	3.4
300	3.6	1.7	1.6	1.5
350	3.0	1.6	1.5	1.4

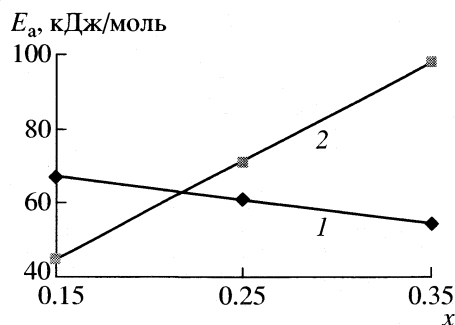


Рис. 2. Влияние содержания меди в составе  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  на энергию активации дегидратации для образцов, не подвергавшихся (1) и подвергавшихся (2) плазмохимической обработке.

активации образования кетона на образцах 1–4 обсуждены в [24].

После плазмохимической обработки NZP протекает только реакция дегидратации, поскольку образования кетона не наблюдается, а выход бутенов увеличивается в среднем в 3 раза на катализаторе 1 и в 1.5–2 раза на катализаторах 2–4 (табл. 1).

Среди Cu-содержащих катализаторов наиболее активным по выходу бутенов, отнесенному к 1 г катализатора, оказался образец с  $x = 0.15$  (кривая 2\* на рис. 1). Уже при 300 °C было достигнуто полное превращение спирта, значения выхода бутенов на всех катализаторах были равны и практически не изменялись при дальнейшем повышении температуры.

Для области температур, в которой конверсия ( $\alpha$ ) не превышала 30%, были построены аррениусовские зависимости  $\ln \alpha - T^{-1}$ , для которых коэффициент линейной корреляции  $r$  составлял 0.98–0.99. В табл. 2 приведены значения энергии активации дегидратации спирта  $E_a$  и логарифм предэкспоненциального множителя ( $\ln A_0$ ). Точность определения составляет  $\pm 5$  кДж/моль. Здесь же для одной температуры приведены значения выхода бутенов, отнесенные к единице поверхности катализатора  $s_{\text{уд}}$ .

Из табл. 2 видно, что значения энергии активации реакции дегидратации, полученные на Cu-содержащих образцах, в 1.5–2 раза ниже, чем на образце без Cu. Это можно объяснить тем, что прочная адсорбция спирта происходит на центре поверхности, в состав которого входит медь. Влияние меди на каталитическую активность в дегидратации бутанола-2 подтверждает вывод авторов [21, 23] о том, что в состав активного центра превращения спирта (изопропанола и бутанола-2) входит ион-компенсатор.

Для образцов, не подвергавшихся ПХО, с увеличением содержания меди наблюдается линейное уменьшение  $E_a$  (рис. 2). Это можно связать с тем, что теплота адсорбции спирта увеличивает

ся. Такое предположение согласуется с наблюдаемым уменьшением предэкспоненциального множителя  $\ln A_0$ , которое можно трактовать как уменьшение поверхностной подвижности адсорбированных молекул спирта.

После плазмохимической обработки имеет место другой характер влияния  $x$  на энергию активации реакции дегидратации  $E_a^*$ , а именно увеличение  $E_a^*$  с ростом  $x$ , что указывает на уменьшение теплоты адсорбции спирта с поверхностью “плазмохимических” образцов. Антибатные линейные зависимости  $E_a^*$  и  $E_a$  от  $x$ , ( $r = 0.999$ ) свидетельствуют об изменении состояния ионов меди после ПХО. В случае образца 1 влияние ПХО на  $E_a$  не так существенно. Эффект ПХО может быть связан как с изменением зарядового состояния меди ( $\text{Cu}^{2+} \longleftrightarrow \text{Cu}^+ \longleftrightarrow \text{Cu}^0$ ), так и с изменением их локализации. Так, согласно [10, 25], в случае  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  возможны два типа расположения  $\text{Na}^+$  в межузельном пространстве (каналах миграции) –  $\text{Na}^+(1)$  находятся в искаженных  $[\text{NaO}_6]$ -октаэдрах, а  $\text{Na}^+(2)$  – в пустотах каркаса, образованных 10 атомами кислорода. По-видимому, те же позиции имеются и у катионов меди. В реакционной среде зарядовое состояние меди может изменяться, о чем свидетельствуют данные [17, 20].

Рассмотрим результаты тестирования состояния поверхности NZP по количеству адсорбированного пиридина. Влияние ПХО на величину адсорбции, отнесенной к 1 г адсорбента, представлено в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для всех образцов адсорбция возрастает при увеличении длительности и с повышением температуры. С увеличением содержания меди происходит снижение адсорбции при 25°C и увеличение адсорбции с повышением температуры. Активированный характер адсорбции может быть обусловлен облегчением диффузии молекул пиридина в микропоры (каналы проводимости) решетки фосфата.

Полученные результаты указывают на то, что адсорбция происходит на трех типах центров: быстрая адсорбция на центрах с более прочной энергией связи пиридин–адсорбент (тип А), дополнительная адсорбция на центрах с меньшей энергией связи (тип В), активированная адсорбция на малодоступных центрах (тип С). Процентные содержания центров типа А, В и С, рассчитанные по величинам  $\Gamma$  ( $\alpha = \Gamma_A/\Gamma_C$ ,  $\beta = (\Gamma_B - \Gamma_A)/\Gamma_C$  и  $\gamma = 1 - \alpha - \beta$  соответственно), также приведены в табл. 3. Видно, что доля центров А уменьшается с ростом содержания меди, а отношение значений  $\alpha$  до и после ПХО ( $\alpha^*$ ) проходит через минимум, в то время как соотношение  $\beta^*/\beta$  существенно увеличивается – 0.83 ( $x = 0.15$ ), 2.1 ( $x = 0.25$ ) и 5.0 ( $x = 0.35$ ). Суммарное содержание доли центров адсорбции при 25°C

**Таблица 2.** Выход бутенов ( $A$ , ммоль/(ч м<sup>2</sup>)) при 300°C, энергия активации реакции дегидратации спирта ( $E_a$ , кДж/моль) и значения логарифма предэкспоненциального множителя ( $\ln A_0$ ) для образцов 1–4, подвергшихся (\*) и не подвергавшихся ПХО

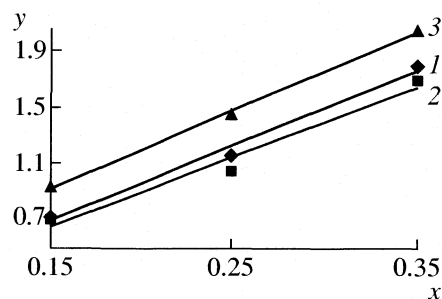
Образец	$A$	$A^*$	$E_a$	$E_a^*$	$\ln A_0$	$\ln A_0^*$
1	0.7	2.0	87	100	24	26
2	0.4	0.6	67	46	21	15
3	1.9	3.0	61	71	20	21
4	1.7	2.5	54	98	15	26

**Таблица 3.** Влияние ПХО и катализа на адсорбцию пиридина ( $\Gamma$ , мкмоль/г) и величины  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

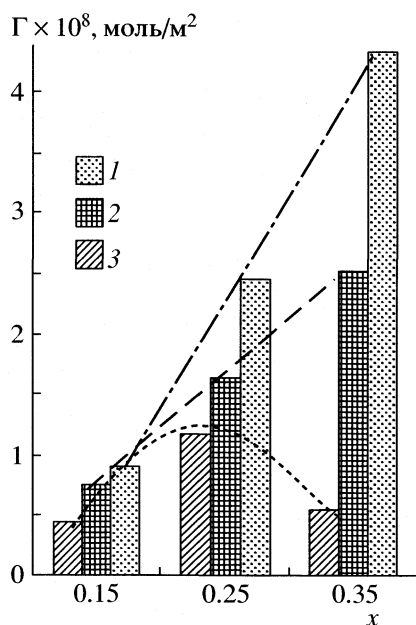
Образец	$\Gamma$ (А)	$\Gamma$ (В)	$\Gamma$ (С)	$\alpha$ , %	$\beta$ , %	$\gamma$ , %
без обработки						
2	0.266	0.476	0.518	51	41	8
3	0.168	0.210	0.448	37	9	54
4	0.070	0.112	0.448	16	9	75
ПХО						
2	0.224	0.378	0.448	50	34	16
3	0.140	0.196	0.294	48	19	33
4	0.056	0.252	0.434	13	45	42
ПХО + катализ						
2	0.182	0.574	0.476	32	68	–

Обозначения: А – обработка при 25°C в течение 1 ч, В – при 25°C в течение 48 ч, С – при 60°C в течение 1 ч.

( $\alpha + \beta = \delta$ ) уменьшается с ростом  $x$ , но соотношение  $\delta^*/\delta$  линейно возрастает с  $x$  и коррелирует с увеличением после ПХО энергии активации реакции дегидратации и логарифма предэкспонен-



**Рис. 3.** Влияние содержания меди на отношение параметров, полученных для образцов с ПХО и без ПХО;  $y = E_a$  (1),  $\ln A_0$  (2) и  $\alpha$  (3),  $E_a$  – энергия активация реакции дегидратации,  $\alpha$  – доля слабой адсорбции.



**Рис. 4.** Влияние содержания меди на адсорбцию пиридина на образцах  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  с плазмохимической обработкой при 25 (1, 2) и 60°C (3) в течение 1 (1, 3) и 48 ч (2).

циального множителя, что видно из рис. 3. Доля центров активированной адсорбции ( $\gamma$ ) увеличивается с  $x$ , а соотношение  $\gamma^*/\gamma$  уменьшается и составляет 2.0 ( $x = 0.15$ ), 0.6 ( $x = 0.25$ ) и 0.5 ( $x = 0.35$ ).

Для образца 2 определялась адсорбция после каталитических опытов. Как видно из данных табл. 3, число центров "быстрой" адсорбции (через 1 ч) уменьшается, но увеличивается число центров адсорбции, регистрируемой через 48 ч. Эти центры, по-видимому, менее доступны молекулам пиридина. Активированной адсорбции на образце-катализаторе нет (с повышением температуры адсорбция снижается).

На рис. 4 представлены гистограммы величины адсорбции, отнесенной к единице поверхности адсорбентов, после плазмохимической обработки (образцы, не подвергавшиеся ПХО, имеют аналогичный вид гистограмм). Видно, что адсорбция  $\Gamma_s$  (моль/м<sup>2</sup>) при 25°C и длительности 1 ч проходит через максимум для образца с  $x = 0.25$ . Это согласуется с наибольшей удельной активностью данного образца в реакции образования бутенов (табл. 2). Для обработанных в плазме образцов адсорбция  $\Gamma_u$  при 25°C, регистрируемая через 48 ч, и при 60°C линейно возрастает с увеличением содержания меди. Это можно объяснить миграцией молекул  $\text{Py}$  в каналы адсорбента, чему способствует повышенное содержание меди в образце. Можно предположить, что, как и в случае бутанола-2, с ростом содержания меди прочность связи пиридина с поверхностью NZP снижается. Следовательно, число титруемых пиридином кислот-

ных (электроноакцепторных) центров на поверхности Na-Cu-Zr-фосфатов зависит от условий адсорбции, количества меди и мало зависит от предварительной плазмохимической обработки.

Таким образом, показано, что плазмохимическая обработка приводит к дезактивации центров дегидрирования бутанола-2 и увеличению выхода бутенов в 1.5–3 раза. Эффект ПХО заключается в образовании центров, содержащих медь, на которых энергия связи спирта с поверхностью понижена. С увеличением количества меди, введенной в состав Na-Zr-фосфата, линейно изменяются энергия активации образования олефинов и число кислотных центров, титруемых пиридином. Зависимости  $E_a = f(x)$  для образцов, не подвергавшихся и подвергавшихся ПХО, антибатны. Установлена корреляция между изменением каталитической активности и адсорбцией пиридина после ПХО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы физики плазмы / Под ред. А.А. Галеева, Р. Судана. М.: Энергоатомиздат, 1983. Т. 1, 2.
2. Жданов С.К., Трубников Б.А. Квазигазовые неустойчивые среды. М.: Наука, 1991. 174 с.
3. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988. 365 с.
4. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
5. Полак Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
6. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
7. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. Применение плазмы в технологии катализаторов / I Всесоюз. совещание. Новосибирск, 1989. С. 87.
8. Липидус А.Л., Соломоник И.Г., Крылова А.Ю., Крашенинников Е.Г. // Тез. докл. IV Российской конф. с участием стран СНГ "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". Стерлитамак; Уфа (Башкортостан), 2000. С. 35.
9. Михаленко И.И., Алуна Р., Братчикова И.Г., Ягодковская Т.В. // Там же. С. 93.
10. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
11. Hong H. Y.-P. // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 173.
12. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. и др. // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 6. С. 491.
13. Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 36.
14. Орлова А.И., Зарянов В.Н., Егорькова О.В., Демарин В.Т. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 1. С. 22.
15. Павлова С.Н., Садыков В.А., Заболотная Г.В. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 210.
16. Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrin J.C. // J. Catal. 1996. V. 159. P. 162.

17. *Arsalane S., Kacimi M., Ziyad M. et al.* // Appl. Catal. A. 1994. V. 114. P. 243.
18. *Ziyad M., Arsalane S., Kacimi M. et al.* // Ibid. 1996. V. 147. P. 363.
19. *Brik Y., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Ziyad M.* // Microporous and mesoporous materials. 2001. V. 43. P. 103.
20. *Benarafa A., Kacimi M., Coudurier G., Ziyad M.* // Appl. Catal. A. 2000. V. 196. P. 25.
21. *Нуру С.Й., Гульянова С.Г., Чехлова Т.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2082.
22. *Грязнов В.М., Гульянова С.Г., Ермилова М.М. и др.* // Тез. докл. VI Росс. конф. "Механизмы каталитических реакций". М., 2002. Т. 1. С. 264–265.
23. *Нуру С.Й.* Каталитические превращения изопропанола на новых сложных ортофосфатах циркония: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 2000. 162 с.
24. *Пылинина А.И., Карпушкина Е.П.* // Тез. докл. I Международной школы-конференции молодых ученых по катализу. Новосибирск, 2002. С. 67–68.
25. *Иванов-Шиц А.И., Быков А.Б., Верин И.А.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1060.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.26.162+542.943.7

### ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

© 2005 г. А. Н. Пушкин, А. А. Лушов, О. К. Гулиш, А. П. Руденко, О. В. Болтали, А. М. Харланов, А. М. Болталин, Т. Ю. Глазунова

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

E-mail: pushkin 2002@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2004 г.

Установлено положительное каталитическое действие оксидов ряда переходных металлов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и отрицательное действие Zn на окисление фуллерена C<sub>60</sub> молекулярным кислородом до CO<sub>2</sub> при 400–500°C. Показано пассивирующее действие ZnO на активность оксидов переходных металлов в смесях 1 : 1 при окислении C<sub>60</sub>, причем в случае оксидов Mn, Fe, Cr имеет место сильное пассивирующее, в случае оксида Ni – слабое, а в случае Co и Cu пассивирующее действие ZnO отсутствует во всем температурном интервале. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждена оксидная природа добавок, наносимых на C<sub>60</sub> при пропитывании растворами трифторацетатов в ацетоне с последующим прокаливанием и показано образование связей C–O на фуллерене в начальных стадиях окисления. При помощи спектров КР обнаружено образование димеров C<sub>60</sub> при окислении C<sub>60</sub> с добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждено результатами хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов окислительного гидратодиспропорционирования C<sub>60</sub>, среди которых обнаружен наряду с обычными продуктами фрагментации (2-феноксэтанолом, нафталином и др.) набор насыщенных углеводородов с нормальным строением углеродной цепи и числом атомов углерода от 20 до 28.

При изучении влияния добавок NaOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub> на скорость окисления кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> кислородом было показано [1], что при 400–500°C окисление фуллерена идет до диоксида углерода (окись углерода и другие возможные газообразные продукты в изученном интервале температуры обнаружены не были). Глубокое окисление фуллерена наблюдалось как в отсутствие катализаторов, так и при введении добавок, сильно ускоряющих (NaOH), и сильно замедляющих (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub>) реакцию окисления. Наряду с этим, в работах [1, 2] было показано, что при окислении кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> молекулярным кислородом в присутствии следов воды без катализаторов основная часть фуллерена окисляется до CO<sub>2</sub>, а 1/2000 часть дает, наряду с CO<sub>2</sub>, разные водород(кислород)содержащие продукты окислительного гидратодиспропорционирования молекулы C<sub>60</sub>. Среди таких продуктов фрагментации фуллерена обнаружены капроновая кислота, нафталин и метилнафталины, бензофенон, 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол и др. В тех же условиях при наличии добавок NaOH и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образования таких продуктов не наблюдалось.

Учитывая, что соединения переходных металлов (Cr, Mn, Fe и др.) проявляют каталитическую активность в окислении алмаза, графита и других полиуглеродных веществ, представляло интерес изучить их активность в процессе окислительного

гидрато-диспропорционирования кристаллического фуллерена C<sub>60</sub>, установленного ранее [1, 2].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

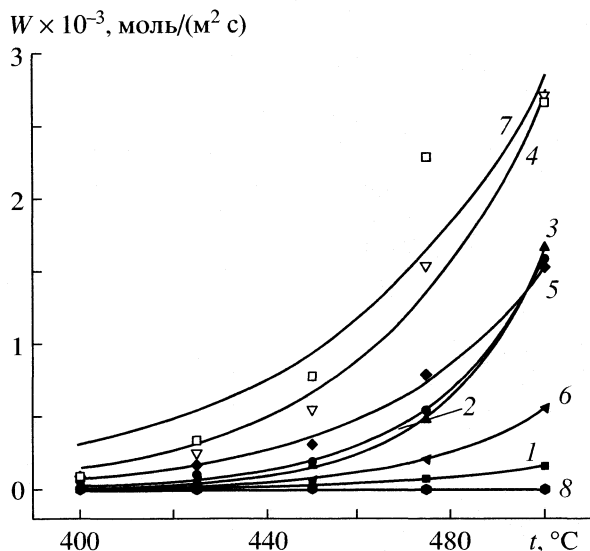
Образцы для исследования готовили пропиткой C<sub>60</sub> (0.085 ммоль) растворами трифторацетатов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (0.0067 ммоль) в 2 мл ацетона с последующим испарением ацетона при 20°C в течение 12 ч и прокаливанием в атмосфере гелия при 375°C. Аналогичным образом готовили образцы C<sub>60</sub> со смесями Me : Zn = 1 : 1. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) после прокаливании на поверхности кристаллического порошка C<sub>60</sub> образовывался слой оксидов.

Изучали следующие образцы фуллерена: исходный,

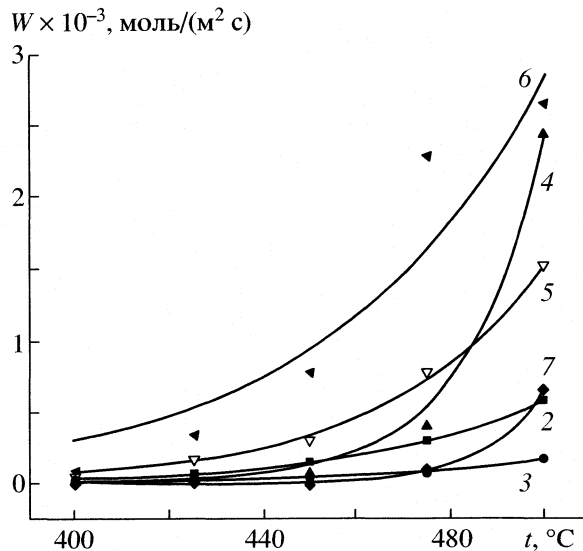
кристаллический C<sub>60</sub>, покрытый оксидами переходных металлов

и кристаллический C<sub>60</sub>, покрытый смесью оксидов переходных металлов с ZnO в соотношении 1 : 1. Окисление всех образцов фуллерена проводили молекулярным кислородом, содержащим микроколичества воды, при 400–500°C в проточной микроустановке в импульсном режиме с прямым определением на хроматографе CO<sub>2</sub>. В каждом опыте навеска C<sub>60</sub> с добавками составляла 17–20 мг. Время контакта кислорода с образцом





**Рис. 1.** Температурные зависимости скорости окисления кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> молекулярным кислородом при времени контакта 0.1 с; 1 – C<sub>60</sub> исходный; 2–8 – кристаллический C<sub>60</sub> с нанесенными на поверхность оксидами переходных металлов: Cr (2), Mn (3), Fe (4), Co (5), Ni (6), Cu (7), Zn (8).



**Рис. 2.** Температурные зависимости скорости окисления кристаллического фуллерена C<sub>60</sub>; 1 – C<sub>60</sub> исходный (см. рис. 1); 2–7 – кристаллический C<sub>60</sub> с нанесенными на поверхность смесями оксида цинка с оксидами переходных металлов (1 : 1): 2 – Cr, 3 – Mn, 4 – Fe, 5 – Co, 6 – Cu; 7 – Ni.

фуллерена соответствовало 0.1 с. Скорость окисления рассчитывали по уравнению:

$$W = V/s_{уд}\tau,$$

где  $V$  – объем выделившегося газа (CO<sub>2</sub>) в результате окисления фуллерена,  $\tau$  – время контакта. Удельная поверхность ( $s_{уд}$ ) исходного C<sub>60</sub> и образцов с добавками оксидов переходных металлов во всех случаях соответствовала 3.2–3.5 м<sup>2</sup>/г. Потеря массы фуллерена в опыте составляла 12–15%. Полученные температурные зависимости скорости окисления индивидуального фуллерена C<sub>60</sub> и покрытого оксидами представлены на рис. 1, 2.

Изучение химии поверхности образцов фуллерена методом РФЭС проводили на приборе LAS-3000 фирмы “RIBER” с использованием рентгеновского излучения алюминиевого анода ( $Al_K = 1486.6$  эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Обзорные спектры снимали в диапазоне энергий связи  $E_{св}$  от 1000 эВ до 0. Для определения постоянных значений  $E_{св}$  и количественных соотношений между элементами наиболее интенсивные фотоэлектронные линии были обработаны на компьютере. Результаты РФЭС – исследований представлены в табл. 1.

Для идентификации продуктов фрагментации фуллерена C<sub>60</sub> при его окислительном гидратодиспропорционировании в присутствии соединений Cr, Mn, Cu и Co был применен метод хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе фирмы “Хьюлетт-Паккард” (модель 5890 с масс-селективным детектором НП 5972 и колонкой SPB-1). Изучение продуктов фрагментации C<sub>60</sub>,

извлеченных из частично (на 15–20%) окисленных образцов фуллерена экстракцией хлороформом, проводили по методике [3]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Были сняты спектры комбинационного рассеяния исходного C<sub>60</sub> и с добавками оксидов Cr, Mn, Fe, Co и Cu на ИК-фурье спектрометре EQUINOX-55/S,

**Таблица 1.** РФЭС поверхности образцов кристаллического фуллерена C<sub>60</sub>: исходного (1), окисленного (2) и фуллерена, покрытого слоем оксидов Cr (3), Mn (4), Cu (5) и окисленного O<sub>2</sub>, при 500°C

Образец	$E_{св}$ , эВ					$\Delta$
	C1s	O1s	Cr2p3/2	Mn2p3/2	Cu2p3/2	
1	285.0	–	–	–	–	2.8
2	285.0	532.6	–	–	–	3.6
	285.4					
3	285.0	532.8	577.1	–	–	4.8
	289.2		574.9			
4	285.0	533.8	–	641.2	–	4.8
	289.2					
5	285.0	532.5	–	–	932.6	3.9
	289.2					

Обозначение:  $\Delta$  – ширина на половине высоты пика.

**Таблица 2.** Содержание продуктов (мкг/г) окислительного гидратодиспропорционирования фуллерена с добавками оксидов Mn, Cr, Cu, Co по данным хромато-масс-спектрометрии

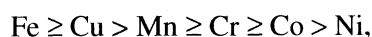
Вещество	Mn	Cr	Cu	Co
Толуол	12.80	92.20	38.70	–
Этилбензол	–	1.00	0.51	–
Бензальдегид	–	0.92	–	–
1-Этил–2-метилбензол	0.18	1.27	0.45	–
<i>n</i> -C <sub>10</sub>	0.16	0.74	0.27	–
<i>n</i> -C <sub>11</sub>	0.15	0.53	0.17	–
Нафталин	–	0.50	0.20	–
2-Феноксигэтанол	0.54	–	–	–
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	–	0.54	0.19	–
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	0.10	0.38	0.08	–
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	–	4.28	0.08	–
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	1.06	2.05	0.60	0.020
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	1.35	3.78	0.37	0.036
<i>изо</i> -C <sub>16</sub>	–	–	–	0.008
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	1.44	5.79	0.55	0.045
<i>изо</i> -C <sub>17</sub>	–	–	–	0.030
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	–	4.77	0.24	0.037
<i>изо</i> -C <sub>18</sub>	–	–	–	0.047
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	–	9.45	0.54	0.027
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	–	9.51	0.34	0.011
Изопропилгексадеканоат	–	18.37	0.91	–
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	2.00	16.60	1.05	–
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	3.59	19.50	1.60	–
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	5.19	25.60	1.65	–
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	5.13	26.20	1.65	–
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	5.53	29.00	1.18	–
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	3.63	21.60	1.41	–
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	–	14.90	0.61	–

оснащенным приставкой комбинационного рассеяния FRA–106/S (Bruker) с YAG-лазером ( $\lambda = 1064$  нм). Образцы запрессовывали в алюминиевые держатели, спектры снимали на воздухе при  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Мощность лазерного излучения не превышала 150 мВт. Результаты представлены на рис. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, РФЭС образцов фуллерена с нанесенным на них слоем оксидов металлов обнаруживаются линии Cr $2p^{3/2}$  (577.1, 574.9 эВ), Mn $2p^{3/2}$  (641.2 эВ) и Cu $2p^{3/2}$  (932.6 эВ), подтверждающие наличие на поверхности фуллерена Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>2</sub> и CuO. Эти данные показывают, что в условиях окисления в образце C<sub>60</sub> с марганцем наблюдается изменение степени окисления марганца. В случае хрома и меди изменений их степени окисления не отмечено. Просматривается также заметное влияние процесса окисления и, возможно, природы металла добавки на химическое состояние атомов углерода, о чем могут свидетельствовать различия в форме линий C1s электрона. После окисления в C1s линии, как видно из табл. 1 (образцы 3–5), появляется плечо с высокоэнергетической стороны от главного пика (285.0 эВ) на расстоянии  $\sim 4.2$  эВ, что может быть связано с образованием химической связи C–O. Такая связь может быть отнесена к образованию эпоксигруппы (оксида фуллерена). Помимо этого, по высоте ширины на половине высоты пика линии C1s можно констатировать более высокую степень окисления фуллерена в присутствии Cr и Mn (4.8 эВ), и более низкую (3.9 эВ) – в присутствии Cu. Для неокисленного и окисленного без добавки фуллерена эта ширина соответственно равна 2.8 и 3.6 эВ.

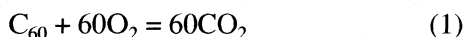
Как следует из полученных кинетических данных (рис. 1 и 2), удельная (на единицу поверхности) скорость окисления кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> молекулярным кислородом в значительной степени зависит от природы добавки катализаторов (оксидов переходных металлов и цинка). Причем во всех случаях, за исключением цинка (кривая 8 рис. 1), происходит увеличение скорости окисления фуллерена в изученном интервале температур. Добавки же цинка тормозят процесс окисления C<sub>60</sub> (кривая 8 рис. 1). Полученный материал свидетельствует о том, что добавки оксидов всех переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) проявляют положительное каталитическое действие на окисление C<sub>60</sub>, причем располагаются по убыванию каталитической активности в ряд:



а добавка оксида Zn проявляет отрицательное каталитическое действие и тормозит процесс окисления индивидуального C<sub>60</sub> (кривые 1 и 8 рис. 1). При этом, если исходный (немодифицированный) фуллерен начинает окисляться при 400°C, и с ростом температуры его скорость окисления увеличивается, то, как видно из рис. 1, присутствие Zn на поверхности кристаллического фуллерена подавляет окисление фуллерена во всем изученном интервале температур. Отрицательное каталитическое действие цинка в процессе окисления фуллерена проявляется и в смесях оксида цинка с дру-

гими исследованными добавками, оказывающими положительное каталитическое действие (рис. 2). Как видно из сопоставления рис. 1 и 2, добавки Zn в смесях сильно пассивируют действие активных Fe, Cr, Mn во всем температурном диапазоне, вплоть до 500°C. На Ni цинк оказывает слабое пассивирующее действие, а на Cu и Co не оказывает пассивирующего действия.

Известно, что окисление полиуглеродных соединений (алмаз, графит) идет через образование различных кислородсодержащих функциональных групп, таких как  $\equiv\text{C}-\text{OH}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{OOH}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  и др., представленных как “поверхностные оксиды”, которые разлагаются с образованием CO и CO<sub>2</sub>. В случае глубокого окисления C<sub>60</sub>



окисление также должно начинаться с образования поверхностных кислородсодержащих групп, а каталитические добавки должны облегчать их образование. В связи с этим, положительное каталитическое действие изученных оксидов переходных металлов при окислении C<sub>60</sub> может быть связано с их повышенной способностью, подобно действию KOH при окислении полиуглеродных соединений [4, 5], инициировать и облегчать образование различных поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Данные РФЭС (табл. 1) подтверждают действие добавок Cr и Cu, вызывающих образование связей C–O на фуллере, которые можно интерпретировать, по-видимому, как начальное связывание кислорода с образованием эпоксигрупп. Можно предположить, что добавки и других оксидов в большей или меньшей степени инициируют образование поверхностных кислородсодержащих групп.

Авторы [6] при окислении сажи кислородом и озоном в присутствии оксидов: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CuO методом ИК (in situ DRIFT)-спектроскопии показали повышенную каталитическую активность оксидов Cu и Cr в образовании поверхностных функциональных кислородсодержащих групп. При этом высокую каталитическую активность Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в окислении сажи авторы [6] объясняют через окислительно-восстановительный механизм, тогда как окисление с участием Cr и Cu идет через распад поверхностных кислородсодержащих функциональных групп до CO и CO<sub>2</sub>. Таким образом, определяющим фактором в различиях каталитической активности соединений переходных металлов в процессе окисления фуллера C<sub>60</sub> молекулярным кислородом может быть их разная способность к инициированию образования поверхностных функциональных групп.

Можно предположить также, что различия в каталитическом действии разных ионов металлов связано с индивидуальным свойством металла

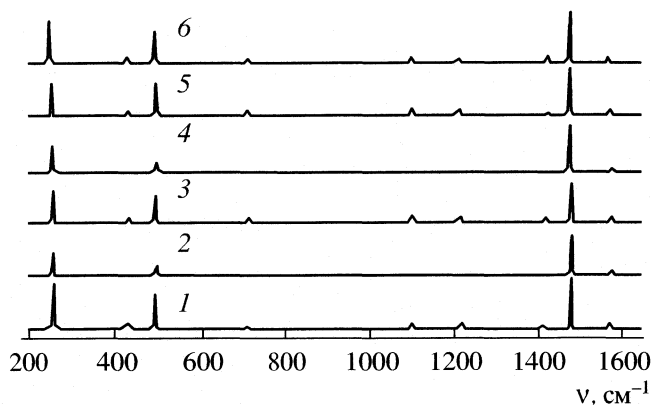
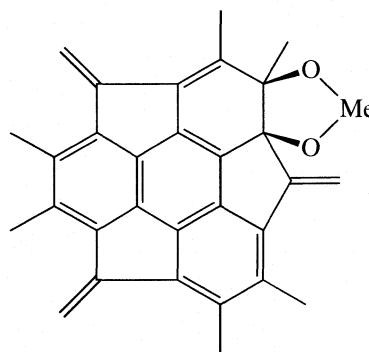


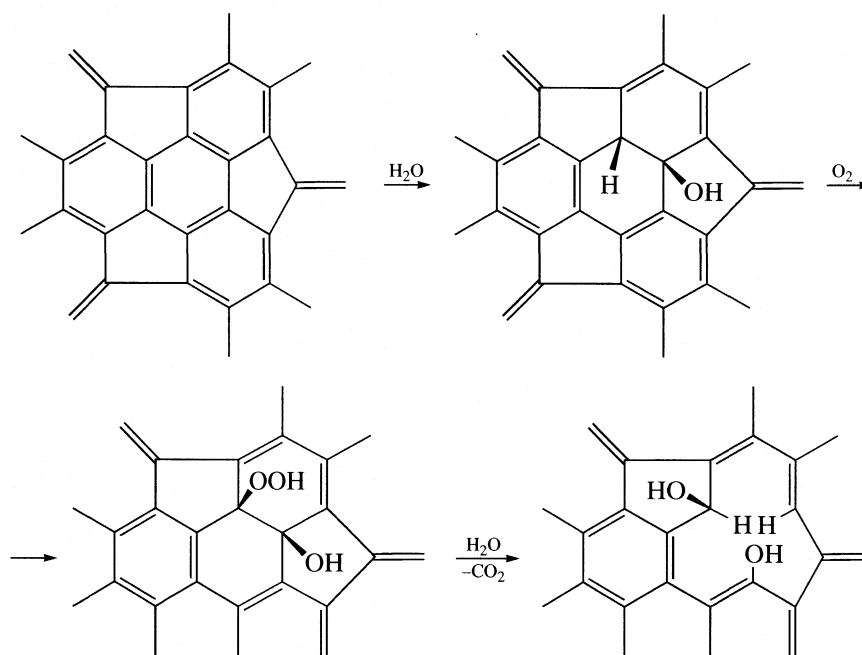
Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния исходного фуллера C<sub>60</sub> (1) и C<sub>60</sub> с оксидами переходных металлов после окисления молекулярным кислородом при 500°C; 2–6 – см. рис. 2.

(Me) при образовании промежуточных каталитических комплексов типа:



Эти комплексы на сфере молекулы C<sub>60</sub> аналогичны фенолятным комплексам на графите [4, 5] и алкоголятным комплексам на поверхности алмаза [4]. Как известно, комплексы подобного типа вызывают деформации валентных связей и углов полиуглеродного вещества и служат причиной каталитического действия щелочей на окисление графита и алмаза молекулярным кислородом, водяным паром и диоксидом углерода. Такое же действие они, видимо, могут оказывать и на окисление фуллера с разрывом его связей C–C=C.

Так как окисление фуллера с меньшими скоростями идет и без каталитических добавок (кривая 1 рис. 1), то, очевидно, существуют и другие стадии активации фуллера в реакции с кислородом, например, стадии присоединения воды и стадии внутримолекулярных преобразований. При этом к фуллерену сначала присоединяется молекула H<sub>2</sub>O, а затем молекула O<sub>2</sub>, согласно схеме:

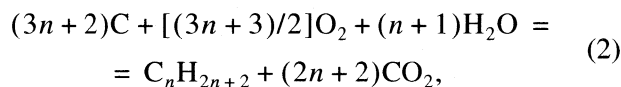


Следует обратить внимание на то, что в присутствии цинка фуллерен C<sub>60</sub> в изученном интервале температур вообще не окисляется (ср. кривые 1, 8 рис. 1), т.е. цинк в отличие от других исследованных добавок проявляет не положительное, а отрицательное каталитическое действие. Подобный эффект отрицательного каталитического действия обнаружен при окислении полиуглеродных материалов и, в частности, различных графитов и углерод-углеродных композитов, пропитанных соединениями бора, алюминия и фосфора [7–9], а также при окислении кислородом фуллерена в присутствии добавок P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

Проведение опытов со смесями оксидов переходных металлов с оксидом цинка (рис. 2) показало, что при сочетании добавок с положительным и отрицательным каталитическим действием возможны самые разные результаты. Например, в случае смеси Mn + Zn происходит полная компенсация положительного действия Mn отрицательным Zn. При этом скорость окисления фуллерена с добавкой смесей оксидов практически равна скорости окисления индивидуального C<sub>60</sub>. В случае же смесей Co + Zn и Cu + Zn пассивирующая роль Zn не проявляется и т.д. Полученные результаты по каталитическому действию смесей оксидов согласуются с известным наблюдением синергических эффектов в катализе [10–12] и должны иметь соответствующие объяснения. В частности, согласно [10–12], положительные и отрицательные синергические эффекты определяются разным сочетанием положительного и отрицательного каталитического действия компонентов синергической пары и не связаны с изменением механизма процесса. Поэтому мы воз-

держимся от обсуждения вопроса о конкретном механизме тормозящего действия оксида цинка.

Представляет интерес обсудить некоторые новые результаты, полученные в данной работе, связанные с механизмом фрагментации молекулы C<sub>60</sub>, происходящей в результате окислительного гидратодиспропорционирования



параллельного с глубоким окислением C<sub>60</sub> до CO<sub>2</sub> (1). Как было показано ранее [3], когда был предложен этот механизм, образование кислород- и водород-содержащих продуктов окислительного гидратодиспропорционирования C<sub>60</sub> тем более предельно восстановленных форм в виде насыщенных углеводородов сопряжено с образованием “вырезов” из углерод-углеродного каркаса сферической молекулы C<sub>60</sub>. Углерод-углеродная цепь составляет основу образующейся молекулы углеводорода. При этом большая часть атомов углерода фуллерена, окружающих эту вырезку (>2/3) в ходе диспропорционирования должна окисляться до CO<sub>2</sub>, чтобы обеспечить образование углеводородов C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> из вырезки. Это означает, что предельное число атомов углерода в образующемся насыщенном углеводороде может быть не больше 20. Так как в работе [3] было установлено образование нормальных углеводородов с числом атомов углерода до 28, то было предположено, что фрагментации подвергаются не мономеры C<sub>60</sub>, а их полимерные формы.

В данной работе это предположение доказано обнаружением образования димерных форм фуллерена ( $C_{60}$ )<sub>2</sub> при помощи спектров комбинационного рассеяния. Сравнение спектров КР (рис. 3) показывает, что добавки Cr и Fe с последующим окислением кислородом при 500°C приводят к изменению вида спектров (ср. спектры 1, 2, 4): исчезают полосы поглощения при 433, 705, 1100, 1250, 1424 см<sup>-1</sup>, и уменьшаются интенсивности полос поглощения при 272, 496 см<sup>-1</sup>. Подобные спектры представлены в работе [13] и относятся авторами к димеризованной фазе  $C_{60}$ . Добавки Mn, Co и Cu (ср. спектры 1, 3, 5, 6 рис. 3) к каким-либо изменениям не приводят.

Таким образом, в условиях окисления  $C_{60}$  кислородом наличие оксидов Cr и Fe может приводить к образованию димера  $C_{60}$ . Эффект димеризации фуллерена  $C_{60}$  в ходе его окисления с добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его отсутствие в случае добавок оксидов Mn, Co, и Cu согласуются и с результатами анализа продуктов окислительного гидратодиспропорционирования  $C_{60}$  (табл. 2). Именно в случае добавки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вызывающей димеризацию  $C_{60}$ , в продуктах обнаружены значительные количества насыщенных углеводородов нормального строения с числом втомов углерода >20, которые могут образоваться только при фрагментации димера. В случае добавок оксида кобальта в продуктах имеются насыщенные углеводороды с числом атомов углерода в цепи <20, но зато среди них наряду с нормальными есть и разветвленные. Можно отметить и другие особенности процессов глубокого окисления до CO<sub>2</sub> (1) и процессов окислительного гидратодиспропорционирования  $C_{60}$  (2) при действии разных ка-

талитических добавок, роль которых заключается в обеспечении не только глубокого окисления, но и тонкой организации процессов селективного окисления с образованием кислород- и водородсодержащих продуктов глубокого диспропорционирования промежуточных каталитических компонентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушкин А.Н., Зенин Н.Н., Кузнецова О.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1561.
2. Зенин Н.Н., Пушкин А.Н., Руденко А.П. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2141.
3. Пушкин А.Н., Руденко А.П., Беззубов А.А. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 541.
4. Митлин С.М., Пушкин А.Н., Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 351.
5. Moulijn J.A., Kapteijn F. // Carbon. 1995. V. 33. № 8. P.1155.
6. Mul G, Neef J.P.A, Kapteijn F., Moulijn J.A. // Ibid. 1998. V. 36. № 9. P. 1269.
7. Fergus J.V., Worrel W.L. // Carbon. 1995. V. 33. № 4. P. 537.
8. Dhimi T.L., Baih O.P., Manocha L.M. // Ibid. 1993. V. 31. № 5. P.751.
9. Rodrigues-Mirasol J., Thrower P.A., Radovic L.R. // Ibid. 1993. V. 31. № 5. P. 789.
10. Тяу Ван Минь, Стоян В.П., Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2241.
11. Голодов В.В. // Росс. хим. журн. 2000. Т. 44. № 3. С. 45.
12. Руденко А.П. // Синергетика. Т. 5. М.: Изд-во МГУ, 2003. С. 71.
13. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et. al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 18. P. 11936.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.18.053:53.096+536.25

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ В МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

© 2005 г. Ф. Х. Уракаев\*, В. В. Болдырев\*\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск

\*\*Новосибирский государственный университет

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

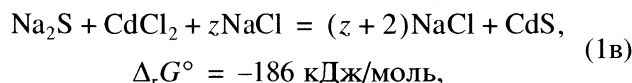
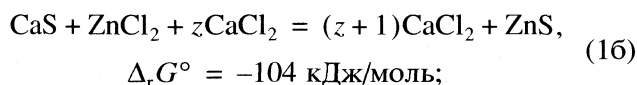
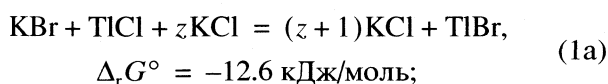
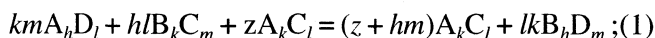
Поступила в редакцию 09.04.2004 г.

Проведено теоретическое исследование твердофазного механохимического синтеза наноразмерно-го целевого продукта, основанного на методе разбавления исходной порошковой смеси реагентов другим продуктом обменной реакции. На основе предложенного трехмодального распределения частиц по размерам в механически активируемой системе рассчитаны оптимальные мольные соотношения компонентов смеси, обеспечивающие как наличие ударно-фрикционных контактов частиц реагентов, так и исключающие агрегацию наноразмерных частиц целевого продукта реакции. Представлен вывод кинетического уравнения для механохимических реакций получения наносистем методом разбавления, на основе которого рассчитаны необходимые времена механической активации для полного протекания обменных реакций. Отмечено, что полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Последнее десятилетие – период интенсивного развития нанотехнологий [1–3], включая и твердофазные механохимические способы получения наноразмерных систем [3–5]. Наибольший практический интерес в механохимических направлениях представляет метод разбавления конечным продуктом [5–7]. Однако в исходной порошковой смеси весовое, объемное или молярное соотношение реагентов к одному из продуктов реакции – разбавителю – подбирается только опытным путем, также как и условия проведения механической активации (МА) подготовленной смеси (геометрические и кинематические параметры механохимического реактора, сравнительные характеристики мелющих тел и обрабатываемого материала, кинетические – время МА и др.). Нами впервые сделана попытка теоретического описания этого метода с получением численных оценок.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

Рассмотрим классические механохимические реакции получения наноразмерных продуктов ( $B_h D_m$ ,  $TlBr$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ) как в общем виде, так и на конкретных примерах:



где  $h, k, l, m$  – целые числа, а  $z$  – любое положительное число. Подробности реализации реакций типа (1) на примере получения наночастиц сульфида цинка (1б, [6]) и квантовых точек сульфида кадмия (1в, [7]) и др. – см. в [5–7]. К сожалению, большинство реагентов в реакциях (1б, в) –  $CaS$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2S$  и  $CdCl_2$  – гигроскопичны и, как следствие, их механические свойства не изучены. Поэтому исследуется гипотетическая реакция (1а). Задача состоит в численной оценке величины  $z = z^*$ , определяющей оптимальные условия получения наноразмерных частиц соединения  $B_h D_m$  методом разбавления продуктом механохимической реакции  $A_k C_l$ . Реакция (1а) совмещает использование как ионных ( $KBr$ ,  $KCl$ ), так и ковалентных ( $TlCl$ ,  $TlBr$ ) реагентов и продуктов, физико-химические свойства которых, как материалов для инфракрасной техники, хорошо изучены (таблица). На примере МА этой реакции будут представлены все результаты численного моделирования.

Различные аспекты моделирования механизма и кинетики механохимических реакций были изложены нами ранее [10–14]. Поэтому при решении поставленной задачи будет использован ряд результатов этих работ. Сформулируем основной постулат. В некоторый начальный период МА ис-

Физико-химические свойства [8, 9] компонентов реакции (1а), расчетные “оптимальные” параметры для смеси реагентов ( $i = 1, 2$ ), разбавителя ( $i = 3$ ) и условия для ее реализации в механохимических реакторах

Свойство	KBr, $i = 1$	TiCl <sub>4</sub> , $i = 2$	KCl, $i = 3$	TiBr <sub>4</sub> , $i = 4$	SPEX, сталь	АГО, сталь
$M$	119.01	239.85	74.55	284.31	55.85	
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2.750	7.000	1.988	7.557	7.860	
$E \times 10^{-12}$ , дин/см <sup>2</sup>	0.201	0.245	0.241	0.237	2.232	
$\nu$	0.283	0.326	0.274	0.324	0.285	
$\theta \times 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /дин	18.31	14.59	15.35	15.11	1.647	
$\chi$ , Кнуп	6.45	12.8	8.25	11.9	~300	
$R$ , см	$R_B \times 10^4 = 1.25; \delta = 0.03, a = 0.01$				0.3	0.2
$N$	$N_B \times 10^{-4} = 6.4; \Pi = 290 \text{ см}^2, n = 5 \times 10^6$				169	400
$m_b/m(z_1^*)$	$z_1^* = 13.5$	$m_{3'} = 0.87 z$	$m_3 + m_{3'} = 12.66 z$		9.4	6.6
$m_b/m(z_2^*)$	$z_2^* = 6.86$	$m_{3'} = 1.52 z$	$m_3 + m_{3'} = 11.95 z$		8.5	5.9
$m_i(z_1^*)$ , г	1.39	2.81	11.77	3.33	$m(z_1^*) = 15.97$	
$m_i(z_2^*)$ , г	2.43	4.89	10.43	5.80	$m(z_2^*) = 17.75$	
$\lambda \times 10^{-4}$ , эрг/(см К с)	48.1 (317 К)	10.3 (273 К)	49.2 (373 К)	9.80 (273 К)	470	
$c \times 10^{-6}$ , эрг/(г К)	4.52 (373 К)	2.27 (373 К)	7.03 (373 К)	1.88 (293 К)	6.60	
$T_m$ , К/°С	1003/730	703/430	1049/776	733/460	1811	
$H_m \times 10^{-8}$ , эрг/г	21.85	6.504	35.29	5.768	24.7	
$\mu$ , дин с/см <sup>2</sup>	0.0118	0.021	0.0115	0.020	–	

Примечание. Курсивом выделены полученные значения ряда важных параметров;  $\chi$  – твердость.

ходной порошковой смеси стехиометрии (1) имеет место:

а) самофутеровка мелющих тел слоем толщиной  $\delta$  и пористостью  $p$  [11, 12] (рис. 1);

б) гомогенизация или, иначе говоря, в пределах некоторого объема  $\Delta V = abc$ , взятого в любой произвольной точке футерованного слоя, химический состав смеси одинаков [15];

в) максимальный линейный размер  $\Delta V$  должен быть меньше минимального линейного размера объема  $\pi r^2 \delta$  [11], где  $r$  – радиус площади ударного контакта мелющего тела (шар) с футерованным слоем обрабатываемых частиц;

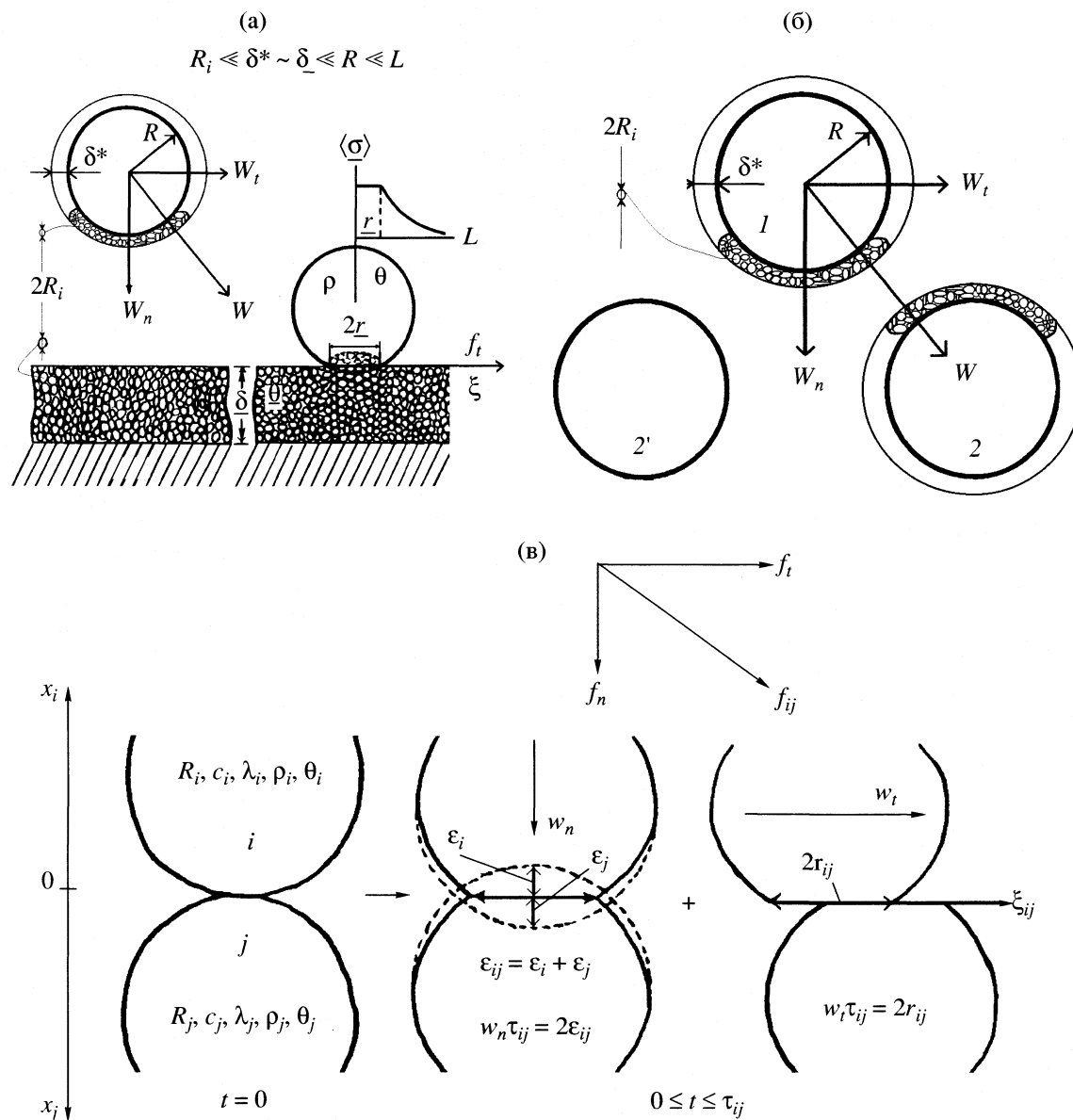
г) динамическое равновесие [16] по средним размерам частиц  $R_i (i = 1, 2, 3) \ll a \sim b \sim c \ll \delta$  с радиусами  $R_i$ , распределенными в пределах одного порядка величины в слое  $\delta$  (рис. 2);

д) реакция (степень протекания реакции  $\ll 1$ ) с образованием наночастиц продуктов со средними радиусами  $R_3 \approx R_4 \ll R_i$  [5–7, 17], которые адсорбируются или поглощаются значительно более крупными частицами  $R_i (i = 1, 2, 3)$ .

Образование и эволюция футерованного слоя, как и самого процесса МА, понятие динамическое, а не статическое. Массоперенос в пределах футерованного слоя происходит в процессе удар-

но-фрикционных взаимодействий (рис. 1) подвижными мелющими телами (шаровой загрузкой), при этом изменяются его химические (состав), гранулометрические ( $R_i$ ) и геометрические ( $\delta$ ) характеристики. На рис. 2 схематически показан фрагмент произвольного среза футерованного слоя размером  $a \times b$ , на который в направлении  $c$  накладываются похожие слои. В идеале крупные, числом  $N_B = N_{1B} + N_{2B} + N_{3B}$  и радиусом  $R_B$ , частицы реагентов и разбавителя образуют плотнейшую упаковку, которая является некой суперпозицией кубической и гексагональной упаковок. Аналогичные частицы среднего размера, числом  $N_M$  и радиусом  $R_M \approx 0.414R_B$ , занимают октаэдрические пустоты ( $N_O = N_B$ ), а самые малые, числом  $N_S$  и радиусом  $R_S \approx 0.225R_B$ , размещаются в тетраэдрических пустотах ( $N_T = 2N_B$ ). Для некоторого упрощения и инициирования численного расчета постулируем также отсутствие незанятых пустот. В этом случае  $2N_M = 2N_O = 2N_B = N_T = N_S$ .

В действительности наличие всегда вполне определенной функции предложенного нами трехмодального распределения частиц по размерам в футерованном слое и пористости  $p \approx 1 - \pi/4$  [12], обеспечивают в процессе МА возможность ударно-фрикционного взаимодействия между всеми тремя типами описанных частиц. Образование же



**Рис. 1.** Схема ударно-фрикционных взаимодействий мелющих тел и обрабатываемых частиц в механохимическом реакторе: а) футерованного или нефутерованного шара с футерованной стенкой барабана мельницы;  $R_i \ll \delta^* \sim \delta \ll R \ll L \ll L$ ; б) футерованного шара (1) с подобным (2) или нефутерованным шаром (2'); в) двух контактирующих частиц, произвольно выбранных из области ударного воздействия ( $\rho r^2 \delta$ ) мелющих тел.

продуктов реакции ( $N_3, N_4; R_3, R_4$ ) происходит совместно только на контакте частиц реагентов ( $i = 1, 2$ ) в результате их наноразмерного абразивно-реакционного износа [13, 14]. Таким образом, задача сводится к определению следующих оптимальных условий МА:

I. Обеспечивающих ударно-фрикционную поверхность контакта частиц реагентов,

II. Исключающих агрегацию наноразмерных частиц целевого продукта реакции.

Установим порядки величин и соотношений параметров рассматриваемой задачи для проведе-

ния конкретных численных оценок. Как известно [17], численное значение границы, определяющей существенное отличие физико-химических свойств малых частиц от таковых для макроскопических объектов, составляет  $(3 \pm 1) \times 10^{-6}$  см или  $\sim 30$  нм. Следовательно, размер частиц продуктов абразивно-реакционного износа реагентов  $R_3, \approx R_4 \leq (3 \pm 1) \times 10^{-6}$  см. С другой стороны в [16] для ионно-ковалентных соединений был определен предел измельчения в состоянии динамического равновесия по среднему радиусу частиц  $8 \times 10^{-5}$  см для NaCl и  $3 \times 10^{-5}$  см – для кварца



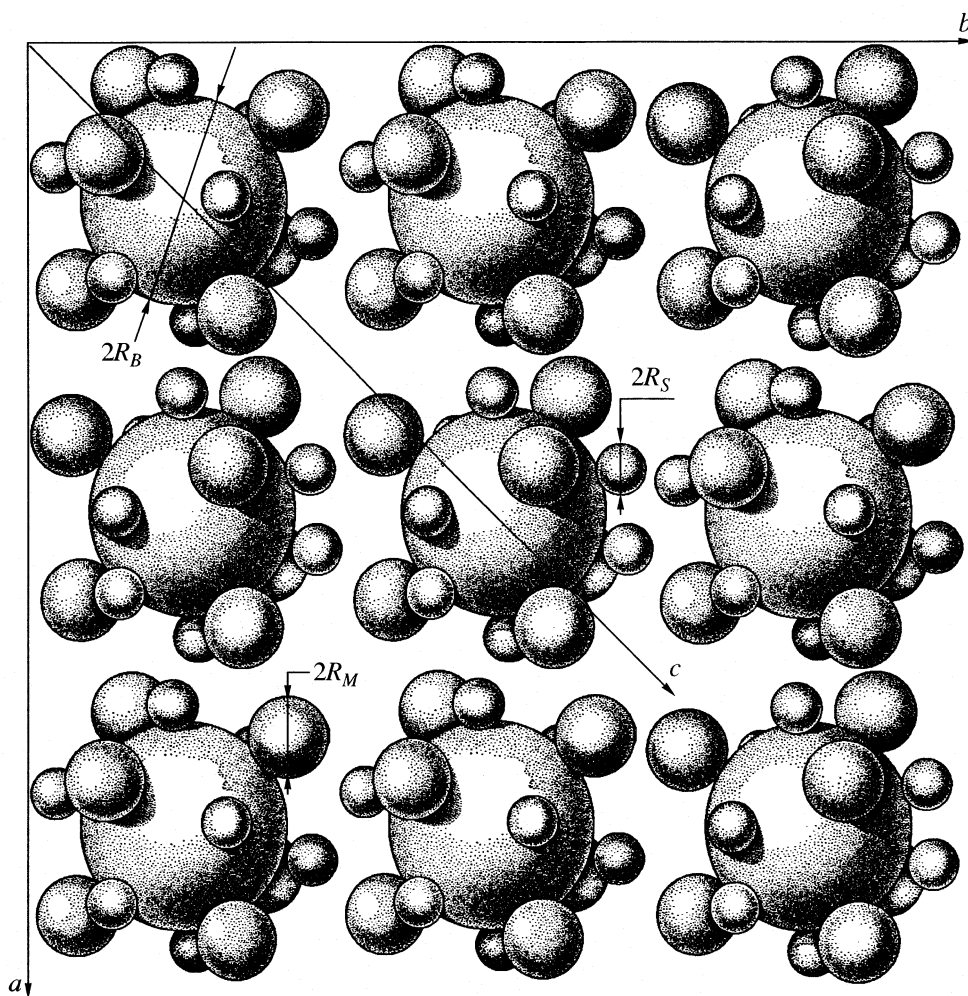


Рис. 2. Схематическое изображение “элементарной ячейки” смеси обрабатываемых веществ, футерованной на поверхности мелющих тел механохимического реактора.

(SiO<sub>2</sub>). Следовательно, можно положить среднее значение  $\langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 5 \times 10^{-5}$  см, что вполне удовлетворяет условию  $R_i \gg R_3 \sim R_4$ . Дальнейшее очевидно:  $a/2\langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 10$ ;  $a \sim b \sim c \approx 1 \times 10^{-3}$  см;  $\delta_{\min}/a \approx 10$  или  $\delta_{\min} \approx 1 \times 10^{-2}$  см.

Определим также конкретные механохимические реакторы и условия МА. Наиболее важными параметрами при решении этой задачи являются [5–7, 10–14, 18]: а) отношение массы  $m_b$  подвижных мелющих тел (шаровой загрузки) к навеске  $m$  обрабатываемых веществ,  $m_b/m = 4\pi R^3 \rho N / 3(m_1 + m_2 + m_3)$ , где  $R$ ,  $\rho$  и  $N$  – радиус, плотность и число шаров; б) площадь поверхности мелющих тел  $\Pi = \Pi_v + \Pi_b = \Pi_v(L_1, L_2) + 4\pi R^2 N$ , где  $\Pi_v$ ,  $\Pi_b$ ,  $L_1$  и  $L_2$  – площадь “рабочей” поверхности внутренних стенок, шаровой загрузки, радиус и высота, как правило, цилиндрического барабана мельницы соответственно. Для большинства механохимических реакторов выполняется условие  $L_1 \approx L_2 \gg R$ . Численные оценки сделаны для

двух, наиболее известных [5–7, 10–14, 18–21], механохимических реакторов:

1. Стальная ( $\rho = 7.86$  г/см<sup>3</sup>) шаровая двухбарабанная ( $L_1 = 3.1$  см,  $L_2 = 4.6$  см,  $\Pi_v = 2\pi L_1 L_2 \approx 90$  см<sup>2</sup>, объем  $V = \pi L_1^2 L_2 \approx 140$  см<sup>3</sup>) водоохлаждаемая планетарно-центробежная (радиус водила  $L = 5.3$  см, частота вращения  $\omega = 12$  с<sup>-1</sup>; оппозитное число оборота барабанов  $\omega_1 = 29$  с<sup>-1</sup>) мельница АГО-2 со следующими характеристиками [13, 18, 20]: геометрический фактор  $\Gamma = L/L_1 = 1.7$ , кинематический  $K = \omega_1/\omega = -2.4$ , угол отрыва шара  $\cos \varphi = -(1 + K)/\Gamma = 0.82$ . Относительная скорость соударения мелющих тел (шар – стенка и шар – шар)  $|W| = 2\pi\omega L_1 [(K + 1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(K - 1)\cos \varphi + (\Gamma + 1)^2]^{0.5} \approx 1100$  см/с, нормальная ( $n$ ) и тангенциальная ( $t$ ) составляющие  $W$  равны  $W_n = |W|\cos \varphi \approx 900$  см/с и  $W_t = |W|\sin \varphi \approx 630$  см/с.

2. Стальная шаровая мельница SPEX 8000 с характеристиками [12, 21]:  $L_1 = 1.9$  см,  $L_2 = 6.4$  см,

$\Pi_v = 2\pi L_1(L_1 + L_2) \approx 100 \text{ см}^2$ ,  $V \approx 70 \text{ см}^3$ ,  $|\omega(\omega_n)| = 2\omega = 31 \text{ с}^{-1}$ ,  $W_i \approx W_n \approx 300 \text{ см/с}$ .

В процессе протекания реакции в системе происходит динамическое изменение соотношения пяти компонентов ( $i = 1, 2, 3, 3', 4$ ). Пусть  $m_i$  и  $M_i$  – соответствующие навески и молекулярные веса реагентов ( $i = 1, 2$ ) и разбавителя ( $i = 3$ ). Значения твердости, плотности ( $\rho_i$ ), коэффициента Пуассона ( $\nu_i$ ), модуля Юнга ( $E_i$ ), податливости  $\theta_i = 4(1 - \nu_i^2)/E_i$ , теплоемкости ( $c_i$ ), теплопроводности ( $\lambda_i$ ), температуропроводности  $a_i = \lambda_i/\rho_i c_i$ , вязкости ( $\mu_i$ ), температуры ( $T_{im}$ ) и энтальпии ( $\Delta H_{im}$ ) плавления для мелющих тел (без индекса), реагентов и продуктов рассматриваемой реакции представлены в соответствующих строках таблицы.

### ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФУТЕРОВАННОГО СЛОЯ И УСЛОВИЙ МА

Объем обрабатываемого материала  $\delta\Pi$  складывается трансляцией “элементарной ячейки”  $\Delta V = abc$ . Так как нет существенных оснований для анизотропии каких-либо свойств футерованного слоя, то выбор формы “ячейки” может быть произвольным. Однако, учитывая мотив плотнейшей упаковки частиц самой крупной моды  $N_B$ , имеет смысл выбрать “ячейку” в форме правильного ромбоэдра с ребром  $|a|$  кратным  $2R_B$ , площадью грани  $a^2 \times \sqrt{3}/2$ , высотой  $a \times \sqrt{2}/\sqrt{3}$ , объемом  $a^3 \times \sqrt{2}/2$  и длиной большой диагонали  $a \times \sqrt{6}$ . Учитывая, что  $R_M \approx 0.414R_B$ ,  $R_S \approx 0.225R_B$ ,  $2N_B = 2N_M = N_S$  и  $\langle 2R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 1 \times 10^{-4} \text{ см}$ , то легко оценить ключевую величину  $2R_B$  по среднегеометрическому  $[2R_B 2R_M (2R_S)^2]^{1/4} = 2R_B (0.41 \times 0.22^2)^{1/4} = \langle 2R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 1 \times 10^{-4} \text{ см}$  или  $2R_B \approx 2.7 \times 10^{-4} \text{ см}$ ; среднеарифметическому  $2R_B (1 + 0.41 + 2 \times 0.22)/4 \approx 1 \times 10^{-4} \text{ см}$  или  $2R_B \approx 2.2 \times 10^{-4} \text{ см}$ . Примем  $\langle 2R_B \rangle = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$ , тогда  $\langle 2R_M \rangle = 1.0 \times 10^{-4} \text{ см}$  и  $\langle 2R_S \rangle = 0.5 \times 10^{-4} \text{ см}$ . Поскольку значение  $\delta = \delta_{\min} = 10^{-2} \text{ см} = |a_{\min}| \times \sqrt{6}$ , то целая часть отношения  $|a_{\min}|/\langle 2R_B \rangle = 16.3$  определит точное значение  $|a_{\min}| = 16 \times \langle 2R_B \rangle$ .

Максимальные значения  $\delta_{\max}$  и  $|a_{\max}|$  можно найти по параметрам МА футерованного слоя. Согласно [10] механохимическая реакция эффективно протекает только в объеме  $\pi r^2 \delta$  ударного воздействия мелющих тел (рис. 1а). Из этого следует, что большая диагональ ромбоэдра должна быть меньше чем минимальный линейный размер объема  $\pi r^2 \delta$  или  $\delta_{\max} = 2r \geq |a_{\max}| \times \sqrt{6}$ . В противном случае не во всем объеме “элементарной ячейки” будет однородное поле механических напряжений или, иначе говоря, не все частицы “ячейки” будут равноценны по условиям МА. По-

скольку пока установлено, что  $\delta \geq 10^{-2} \text{ см}$ , то теперь оценим минимальный диаметр  $2r = 2r^*$ , который соответствует диаметру  $2r^*$  площади контакта при соударении между футерованными шарами, см. рис. 1б и табл. 4 в [11]

$$2r^* (\text{футерованный шар} + \text{такой же шар}) \approx \approx 1.5R(\rho\theta)^{0.2}W_n^{0.4}, \quad (2)$$

где  $\theta(z) = (km\theta_1 + hl\theta_2 + z\theta_3)/(km + hl + z)$  – податливость материала футерованного слоя для реакции (1). Используя (2) получаем  $\delta_{\max} = 2r^* = |a_{\max}| \times \sqrt{6}$ , а в качестве “оптимальной” величины  $\delta = \delta^*$  можно принять, например, среднеарифметическое  $\delta^* = (\delta_{\max} + \delta_{\min})/2 = |a^*| \times \sqrt{6}$ . Слово “оптимальный” означает, с одной стороны, что чем больший размер  $\delta^*$  и  $a^*$  (точнее, только целую часть от отношения  $a^*/2R_B$ ) удастся физически обосновать, тем легче обеспечить корректность выполнения постулата гомогенности по составу МА смеси. С другой стороны необходимо выполнение условия  $m_i/m \gg 1$  [5–7]. Число  $n^*$  “оптимальных элементарных ячеек”, составляющих футерованный слой толщиной  $\delta^*$  составит  $n^* = 2\delta^* \Pi^*/a^{*3} \sqrt{2} = 2\delta^* [\Pi_v + 4\pi(R^2N)]^*/a^{*3} \sqrt{2}$ . Колоссальное удобство использования “элементарной ячейки” состоит в том, что для любой конкретной рассматриваемой реакции она инвариантна по отношению к типу механохимического реактора. Чтобы получить численные значения, необходимо найти “оптимум”  $z = z^*$ .

Рассмотрим подробнее структуру футерованного слоя или “элементарной ячейки” (таблица и рис. 2). “Ячейка” содержит  $N_B = N_{1B} + N_{2B} + N_{3B} = (a^*/\langle 2R_B \rangle)^3$  частиц крупной моды  $N_B$  радиусом  $R_B$  в координации 12, образующей скелет вышеописанного ромбоэдра, столько же частиц  $N_M$  средней моды радиусом  $R_M$  в октаэдрической координации и удвоенное число частиц  $N_S$  малой моды радиусом  $R_S$  в тетраэдрической координации. Для установления распределения частиц реагентов и разбавителя девяти неизвестных  $N_{ij} (i = 1, 2, 3; j = B, M, S)$  по трем различным позициям “ячейки” существует только три нормировочных уравнения по навескам  $m_i$

$$R_B^3 N_{1B} + R_M^3 N_{1M} + R_S^3 N_{1S} = 3m_1/n^* 4\pi\rho_1, \quad (3a)$$

$$R_B^3 N_{2B} + R_M^3 N_{2B} + R_S^3 N_{2S} = = 3m_1 hl M_2/n^* 4\pi\rho_2 km M_1, \quad (3б)$$

$$R_B^3 N_{3B} + R_M^3 N_{3B} + R_S^3 N_{3S} = = 3m_1 z^* M_3/n^* 4\pi\rho_3 km M_1. \quad (3в)$$

Поэтому для решения этой системы необходимо привлечение как объективных (механические

свойства частиц, например, твердость), так и субъективных (корректное предсказание относительного распределения частиц по размерам) факторов. Разумно предположить (таблица), что в начальное время МА самые твердые частицы (реагент  $\text{TiCl}$ ) будут “резать” более пластичные (реагент  $\text{KBr}$ , разбавитель  $\text{KCl}$ ), создавая основу скелета “ячейки”, т. е. занимая преимущественно позиции В, и переводя частицы  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$  в октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) пустоты. Ясно, что наиболее пластичные частицы  $\text{KBr}$  будут преимущественно занимать самые маленькие по размерам тетраэдрические пустоты, следовательно, октаэдрические пустоты преимущественно займут частицы средней твердости ( $\text{KCl}$ ). Осталось только уточнить, что следует понимать под словом “преимущественно” в численном аспекте. Мы предлагаем самый простой и эффективный путь – пока свободные по какому-либо размеру ячейки не будут заняты полностью, приоритет их заполнения определяется только значением твердости частиц.

Оценим отношение объема, занимаемого частицами скелета “элементарной ячейки”, к суммарному объему частиц в октаэдрических и тетраэдрических пустотах (рис. 2):  $R_B^3 / (R_M^3 + 2R_S^3) = 1 / (0.41^3 + 2 \times 0.22^3) \approx 11$ . Столь существенное значение этой величины будет ключевым в дальнейших построениях, поскольку это приводит к очень важному выводу: окта- и тетраэдрические пустоты плотнейшей упаковки футерованного слоя обрабатываемых частиц могут и должны быть заняты только частицами самого пластичного компонента. Если теперь это использовать как аксиому, то возникает возможность двух путей оптимизации структуры футерованного слоя для реакции общего вида (1):

1) материал разбавителя самый твердый или не самый пластичный, допустим, например, что соотношение твердости компонентов смеси (1) как в (1а) или  $V_k C_m > A_k C_l > A_h D_i$ ;

2) разбавитель имеет минимальную твердость ( $A_h D_i \sim V_k C_m > A_k C_l$ ), а в численных оценках гипотетически будет принято, что в смеси (1а) твердость разбавителя ( $\text{KCl}$ ) минимальна.

В первом случае оптимальное значение  $z = z_1^*$  находим предположив, что самый пластичный реагент 1 ( $A_h D_i$ ) располагается только во всех окта- и тетраэдрических пустотах

$$z_1^* = \rho_3 [k m \rho_2 M_1 R_B^3 - h l \rho_1 M_2 (R_M^3 + 2 R_S^3)] / \rho_1 \times \rho_2 M_3 (R_M^3 + 2 R_S^3). \quad (4)$$

Применяя выражение (4) к реакции (1а) или полагая  $km = hl = 1$ , находим  $z_1^* = 13.5$ . В дальнейшем будет представлять интерес также и отношение

числа частиц разбавителя ( $N_{3B}$ ) к таковому ( $N_{2B}$ ) для реагента 2, см. выражения (3б) и (3в):  $N_{3B}/N_{2B} = \rho_3 z_1^* M_3 / \rho_2 h l M_2$ . Для реакции (1а)  $hl = 1$  и  $N_{3B}/N_{2B} = 14.8$ . Следовательно, отношение числа “реакционных” контактов частиц реагента 1, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, к числу просто “абразивных” контактов составит  $N_{2B} : N_{3B} = 1 : 14.8$ .

Во втором случае структура футерованного слоя кардинально изменится. Все окта- и тетраэдрические пустоты и часть ячеек плотнейшей упаковки будут заняты частицами разбавителя. Частицы реагентов 1 и 2 займут ячейки плотнейшей упаковки с радиусом  $R_B$  и координацией 12. Поэтому задача сводится к оптимизации отношения  $N_{3B} / (N_{1B} + N_{2B}) = z'$  в скелете “ячейки”. Однако прежде определим убыль  $\Delta m_3$  навески разбавителя  $m_3$  в процессе заполнения им окта- и тетраэдрических пустот  $\Delta m_3 = n^* 4 \pi \rho_3 N_B (R_M^3 + 2 R_S^3) / 3$ , а остаток разбавителя  $m_3 - \Delta m_3$  определит число частиц  $N_{3B}$  и ряд других очевидных соотношений

$$N_{3B} = (z_2^* N_{1B} \rho_1 M_3 / k m \rho_3 M_1) - [N_B (R_M^3 + 2 R_S^3) / R_B^3], \quad (5a)$$

$$N_{1B} / N_{2B} = k m \rho_2 M_1 / h l \rho_1 M_2, \quad (5б)$$

$$N_{1B} + N_{2B} + N_{3B} = N_B, \quad (5в)$$

$$N_{3B} / (N_{1B} + N_{2B}) = z', \quad (5г)$$

где  $z = z_2^*$ , как и прежде, определяет искомый оптимум разбавителя. Видно, что для пяти неизвестных есть только четыре уравнения. Решение этой системы следующее:

$$z_2^* = \rho_3 (k m \rho_2 M_1 + h l \rho_1 M_2) [z' R_B^3 + (z' + 1)(R_M^3 + 2 R_S^3)] / R_B^3 \rho_1 \rho_2 M_3. \quad (6)$$

Симметрия плотнейшей упаковки и условия I, II (см. выше) диктуют выбор  $z' = 2$  или  $z_2^* = 6.86$  для реакции (1а). В этом случае для произвольно выбранной пары контактирующих частиц реагентов число “реакционных” контактов составит 3 из 12 при  $z' = 0$  [11], а число просто “абразивных” контактов составит 20 с частицами  $N_{3B}$ , 12 с  $N_{3M}$  и 24 с  $N_{3S}$ .

Весовые количества по  $m_i$  для других компонентов реакции (1) будут следующие:  $m_2 = m_1 h l M_2 / k m M_1$ ,  $m_3 = m_1 z M_3 / k m M_1$ ,  $m_3' = m_1 h m M_3 / k m M_1$  и  $m_4 = m_1 l k M_4 / k m M_1$ . Толщина  $\delta$  футерованного слоя обрабатываемых частиц для исходной смеси реагентов 1, 2 и разбавителя 3 связана с навесками  $m_i (i = 1, 2, 3)$  следующим образом [12–14]:

$$m_1 = \delta \pi \rho_3 \rho_2 \rho_1 \Pi / 4 [\rho_3 \rho_2 + \rho_3 \rho_1 (h l M_2 / k m M_1) + \rho_2 \rho_1 (z M_3 / k m M_1)]. \quad (7)$$

Возвращаемся к выражению (2) и из условия  $2r^*(\text{АГО}) = 2r^*(\text{SPEX})$  определяем такое отношение радиусов стальных мелющих шаров для мельниц АГО-2 ( $R = R_{\text{аго}}$ ) и SPEX 8000 ( $R = R_{\text{спх}}$ ), которое обеспечивает одинаковые размеры ударного контакта мелющих тел с футерованным слоем частиц:  $R_{\text{аго}}/R_{\text{спх}} = [W_n(\text{SPEX})/W_n(\text{АГО})]^{0.4} = (300/900)^{0.4} \approx 0.65$ . Как правило [18, 13],  $R_{\text{аго}} = 0.2$  см, следовательно,  $R_{\text{спх}} \approx 0.3$  см, что также имеет место в эксперименте [7]. Из (2) для реакции (1а), используя  $\theta(z_1^*) \approx \theta(z_2^*) = 0.1554 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дин вследствие очень близких друг к другу значений  $\theta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), находим:  $2r^* = \delta(z_1^*) = \delta(z_2^*) = \delta_{\text{max}} = |a_{\text{max}}| \times \sqrt{6} = 4.75 \times 10^{-2}$  см;  $\delta^* = (\delta_{\text{max}} + \delta_{\text{min}})/2 \approx 3 \times 10^{-2}$  см,  $a^* = 1 \times 10^{-2}$  см =  $40 \times \langle 2R_B \rangle$ ,  $N_B = 40^3 = 64000$ . Для получения идентичных геометрических условий МА в рассматриваемых мельницах, необходимо также обеспечить в них равенство площадей поверхностей мелющих тел:  $(\Pi_v + \Pi_b^*)_{\text{аго}} = (\Pi_v + \Pi_b^*)_{\text{спх}} = \Pi^*$  или  $N_{\text{спх}}^* = [(\Pi_{\text{ваго}} - \Pi_{\text{вспх}})/4\pi R_{\text{спх}}^2] + (R_{\text{аго}}^2 N_{\text{аго}}^*/R_{\text{спх}}^2)$ . Если принять  $N_{\text{аго}}^* = 400$  [10], то  $N_{\text{спх}}^* \approx 170$ , а  $\Pi^* \approx 290$  см<sup>2</sup>. Из выражения (7) при  $km = hl = 1$  или для реакции (1а) определяем значения “оптимальных” навесок  $m_1 + m_2 + m_3 = m(z^*)$ , отношения  $m_i/m(z^*)$  для мельниц SPEX 8000 и АГО-2 и находим число “элементарных ячеек”  $n^* = 2\delta^*\Pi^*/a^{*3}\sqrt{2} \approx 5 \times 10^6$  (таблица).

Применим теперь выражения (4) и (6) для оценки оптимального состава исходных смесей для реакций (1б) и (1в):  $z_1^*(1б) = 8.30$  и  $z_2^*(1б) = 4.05$ ;  $z_1^*(1в) = 17.7$  и  $z_2^*(1в) = 7.24$ . Видно, что в зависимости от значений  $\rho_i$  и  $M_i$  реагентов и разбавителей, величины  $z^*$  могут изменяться в достаточно широком интервале. Сопоставим их с известными данными в экспериментах [6, 7]:  $z_1^*(1б) = 8.2$  и  $z_2^*(1б) = 3.6$  [6];  $z^*(1в) = 12 \approx [z_1^*(1в) + z_2^*(1в)]/2$  [7]. Видно, что определенные нами теоретические значения оптимального параметра разбавления порошковых смесей  $z^*$ , практически совпадают с опытными величинами.

Таким образом, в зависимости от механических свойств разбавителя к таковым для реагентов, установлено два варианта оценки оптимального соотношения ( $z^*$ ) компонентов исходных порошковых смесей для механохимического получения наноразмерных частиц методом разбавления конечным продуктом. В первом случае, синтез целевого продукта осуществляется на 18 ударно-фрикционных контактах квазисферических частиц одного из реагентов, составляющих плотнейшую упаковку вместе с частицами разбавителя.

Частицы другого реагента, располагающиеся в шести октаэдрических и 12 тетраэдрических пустотах, обеспечивают 18 названных контактов. Частицы первого реагента образуют трехмерную систему физических точек, окруженных частицами разбавителя. Во втором случае, реакция имеет место между частицами реагентов только в скелете плотнейшей упаковки, разнесенной частицами разбавителя так, что контактирующие частицы реагентов образуют трехмерную “сетку”, в ячейках которой располагаются частицы разбавителя.

### ОЦЕНКА КИНЕТИКИ АБРАЗИВНО-РЕАКЦИОННОГО ИЗНОСА РЕАГЕНТОВ

В предыдущих разделах на примере теоретического изучения механохимических реакций было оценено оптимальное значение параметра разбавления  $z$  в процессе получения по обменным реакциям типа (1) наночастиц TiB<sub>2</sub> и ряда других соединений. В рассмотренных реакциях твердость обрабатываемых веществ была существенно меньше твердости стальных мелющих тел. Поэтому изученным в [13, 14] абразивно-реакционным износом материала мелющих тел, схематически изображенным на рис. 1(а, б), можно было пренебречь. Механизм и кинетика традиционных механохимических реакций детально исследован в [10–12]. Здесь же рассмотрим только специфические особенности применения результатов этих работ для оценки кинетики абразивно-реакционного износа частиц обрабатываемых веществ, обусловленных следующими отличиями:

- 1) добавкой одного из продуктов реакции (разбавителя) к исходной смеси реагентов;
- 2) соотношениями механических свойств разбавителя к таковым для реагентов, например, твердости разбавителя к таковым для реагентов;
- 3) наличием трехмодального распределения по размерам обрабатываемых частиц.

На рис. 1в показана расчетная модель для оценки характеристик ударно-фрикционного взаимодействия двух контактирующих частиц реагентов, произвольно выбранных из области  $\pi l^2 \delta$  ударного воздействия мелющих тел на футерованный слой частиц, а на рис. 3 указаны ключевые параметры для вычисления скорости любой механохимической реакции. В тексте ниже будет рассматриваться наиболее общий в математическом описании случай взаимодействия мелющих тел – соударение нефутерованного шара с футерованной стенкой барабана мельницы АГО-2.

Фиктивная степень  $\alpha_f$  протекания механохимических реакции типа (1) описывается формулами [11, 12]

$$\alpha_f(\tau) = \Psi(z)\Phi^*n(\tau)[V^*(\tau)/V(\tau)], \quad (8)$$

$$V^*(\tau) = \int_1 \Sigma^n V^*(n) = \int_1 \Sigma^n g(z)d^*(n)s_{12}(n), \quad (8a)$$

$$V(\tau) = V(0) - \int_1 \Sigma^n V^*(\tau), \quad (8б)$$

$$n(\tau) = \zeta\eta\psi\omega_1\tau = f\tau, \quad (8в)$$

$$\Psi = 2^{-4}[10\pi\rho(\theta + \underline{\theta})W_n^2]^{0.4} = 0.25[\rho(\theta + \underline{\theta})W_n^2]^{0.4}. \quad (8г)$$

Здесь (см. также таблицу и рис. 1–3):  $\Psi(z)$  – безразмерная функция параметра разбавления  $z$ , учитывающая массоперенос в футерованном слое для создания новых контактов между частицами реагентов;  $\tau \geq \tau'$  – текущее время МА после образования футерованных слоев на поверхности мелющих тел и достижения состояния “квазиравновесия” по размерам частиц, см. основной постулат;  $V(0; \tau = \tau')$  – “квазиравновесный” суммарный объем частиц 1 и 2;  $\Phi^*$  – доля прореагировавшего материала в объеме  $V^*$ ;  $V^*(n)$  – реакционный объем или уменьшение объема  $V = V_1 + V_2$  пары частиц в результате их единичного ( $n$ -го) абразивно-реакционного взаимодействия;  $g(z)$  – число тождественных абразивно-реакционных контактов выбранной пары частиц (рис. 3) с учетом значения параметра разбавления  $z$ ;  $d^*(n)$  и  $s_{12}(n)$  – толщина реакционной зоны и площадь ударно-фрикционного контакта выбранной пары частиц 1 и 2 (рис. 3);  $n(\tau)$  и  $f$  – число и частота ударно-фрикционных взаимодействий выбранной пары частиц;  $\zeta \sim N$  – коэффициент коллективного действия шаровой загрузки, параметр  $\eta \sim N(R/L_1)^2$  учитывает геометрические характеристики МА (как правило [11], при достаточно большом числе шаров, а  $N = 400$  для мельницы АГО-2, произведение  $\zeta\eta \approx 1$ );  $\psi$  – геометрическая вероятность попадания произвольно выбранной пары частиц в объем  $\pi r^2\delta$ .

Имеется следующее соотношение между действительной ( $\alpha$ ) и фиктивной ( $\alpha_f$ ) степенью протекания реакции [11]:  $d\alpha(\tau) = (1 - \alpha)^p d\alpha_f(\tau)$ , где параметр  $p$  учитывает влияние конечных продуктов на кинетику реакции. Применительно к реакции (1) можно положить  $p = 1$  (как известно [10], линейный закон влияния образующихся конечных продуктов наиболее адекватно описывает имеющиеся экспериментальные кинетические закономерности протекания механохимических реакций), следовательно,  $-\ln[1 - \alpha(\tau)] = \alpha_f(\tau)$ . Оценим  $\int_1 \Sigma^n V^*(n)$ . Если  $\xi(1) = V^*(1)/V(0) = 3g(z)d^*(1) \times s_{12}(1)/4\pi(R_1^3 + R_2^3)$  описывает долю изъятого объема на контактах выделенной пары частиц при их первом взаимодействии, то для последующих взаимодействий  $\xi(n) = V^*(n)/V(n-1)$ . В [12] доказано, что  $\xi = \xi(1) = \xi(2) = \dots = \xi(n)$ . Постоян-

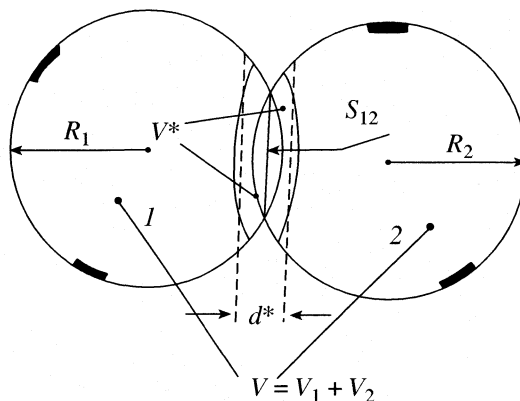


Рис. 3. Модель для расчета кинетики механохимических процессов (зачерненные участки указывают на аналогичное абразивно-реакционное взаимодействие произвольно выбранных частиц 1 и 2 с окружением).

ство величины  $V^*(n)/V(n-1)$  при любом  $n = f\tau$  позволяет записать:

$$\int_1 \Sigma^n V^*(n) = \xi V(0)[1 + (1 - \xi) + (1 - \xi)^2 + \dots + (1 - \xi)^n] = V(0)[1 - (1 - \xi)^n], \quad (9)$$

$$V^*(\tau)/V(\tau) = [1 - (1 - \xi)^n]/(1 - \xi)^n. \quad (9a)$$

Окончательные выражения для расчета степени  $\alpha(\tau, z)$  протекания реакций типа (1) следующие:

$$-\ln[1 - \alpha(\tau, z)] = \alpha_f(\tau, z) = \Psi(z)\Phi^*f\tau[1 - (1 - \xi)^{f\tau}]/(1 - \xi)^{f\tau}, \quad (10)$$

$$\xi(z) = V^*(1)/V(0) = 3g(z)d^*(1)s_{12}(1)/4\pi(R_1^3 + R_2^3). \quad (10a)$$

Численную оценку параметров полученного кинетического уравнения (10) проведем применительно к реакции (1a) с учетом, что механизм этой механохимической реакции обусловлен контактным плавлением частиц, детально исследованным в [19, 10].

Из выражений (8в) и (8г) при  $\theta + \underline{\theta} = 0.172 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дин и  $\zeta(N = 400)\eta(N = 400) \approx 1$  [10] следует  $n(\tau) = \zeta\eta\psi\omega_1\tau = 0.25[\rho(\theta + \underline{\theta})W_n^2]^{0.4}\zeta\eta\omega_1\tau = f\tau$  и  $f = 0.189$  с<sup>-1</sup>, т. е. приблизительно каждые 5 с имеет место ударно-фрикционное взаимодействие любых контактирующих частиц в мельнице АГО-2. Также уже известны числа  $g(z = z^*)$  абразивно-реакционных контактов частиц реагентов 1 и 2:  $g(z_1^*) = 18$  – число контактов частиц реагента 2 ( $R_2 = R_B$ ) с частицами реагента 1, находящимися в примыкающих к частицам  $R_2$  шести октаэдрических ( $R_1 = R_M$ ) и 12 тетраэдрических ( $R_1 = R_S$ ) пустотах;  $g(z_2^*) = 3$  – контакты в цепях чередующихся частиц реагентов 1 и 2 в скелете плотней-

шей упаковки ( $R_1 = R_2 = R_B$ ). Выше упоминалось, что обменные реакции типа (1) протекают только на абразивно-реакционных контактах частиц реагентов 1 и 2, а значительно большее число абразивных контактов реагентов с частицами разбавителя 3 не приводят к реакции. Поэтому роль функции  $\Psi(z)$  заключается в учете явления массопереноса мелющими телами для создания новых контактов между частицами реагентов для завершения протекания обменной реакции. Очевидно, что организация новых контактов массопереносом связана со степенью разбавления  $z$ , структурой футерованного слоя (рис. 2) и требует некоторого дополнительного времени МА, т. е.  $\Psi(z) < 1$ . Этим условиям, по мнению авторов, отвечают, (см. выше) при  $z = z^*$  выражения

$$\Psi(z_1^*) = N_{2B}(z_1^*)/N_{3B}(z_1^*) = 1/14.8 = 0.0675, \quad (11a)$$

$$\Psi(z_2^*) = d(z_2^*)/g(R_{2B}, R_{1B} \rightarrow R_{3B}, R_{3M}, R_{3S}) = 3/(20 + 12 + 24) = 0.0536. \quad (11b)$$

Поскольку механизм исследуемых в работе реакций (1a) и (1в) обусловлен контактным плавлением частиц 1 и 2, протекающим при температуре  $T_{cm} \leq T_{m2}$  (не выше температуры плавления  $T_{m2}$  самого легкоплавкого реагента 2, см. таблицу), то функция  $\Phi^*$  может быть рассчитана [19, 10]. Таким образом, в уравнениях (10) остается определить только численное значение ключевого параметра  $\xi$  и, например, из условия  $\alpha(\tau = \tau^*) = 0.99$ , найти время МА ( $\tau^*$ ), отвечающее протеканию выбранной модельной реакции (1a) на 99%.

Выражение для площади абразивно-реакционного контакта  $s_{12}(1)$  в (10a) известно [11]

$$s_{12}(1, z) = 3.1 R_{12}^2 \rho^{0.4} (\theta + \underline{\theta})^{-1.6} (\theta_1 + \theta_2)^2 W_n^{0.8}, \quad (12)$$

где  $R_{12}(z) = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ . Рассмотрим общий случай, имеющий место при  $z = z_1^*$ . Реакции частиц реагентов 1 и 2 протекают на контактах частиц реагента 1 с  $R_1 = R_M$  и  $R_1 = R_S$  с частицами реагента с  $R_2 = R_B$ . На практике идеальная структура футерованного слоя (рис. 2) недостижима. Поэтому, как для упрощения расчетов, так и для более реального их описания имеет смысл принять средний размер октаэдрических и тетраэдрических пустот:  $\langle R_M, R_S \rangle = R_{MS} = (6R_M + 12R_S)/18 = 0.333 \times 10^{-4}$  см и  $R_{12}(z_1^*) = R_{MS} R_B / (R_{MS} + R_B) = 0.263 \times 10^{-4}$  см. При  $z = z_2^*$ :  $R_1 = R_2 = R_B$  и  $R_{12}(z_2^*) = R_B/2 = 0.625 \times 10^{-4}$  см. Расчет по (12) при  $\theta_1 + \theta_2 = 0.329 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дин дает:  $s_{12}(z_1^*) = 2.07 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup> и  $s_{12}(z_2^*) = 11.7 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>.

При расчете  $d^*(1, z) = 2d_{12}(z)$ , где  $d_{12}$  – толщина зоны контактного плавления частиц 1 и 2 от начальной поверхности реализации относительного

сдвига (вязкого течения) в процессе их ударно-фрикционного взаимодействия (рис. 1в и 3), используем такие величины [11]:  $\rho_{12}(z_1^*) = \rho_1 \rho_2 (R_{MS} + R_B)^3 / (\rho_1 R_{MS}^3 + \rho_2 R_B^3) = 5.55$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{12}(z_2^*) = 8\rho_1 \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2) = 15.8$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_i R_j^2(z_1^*) = \rho_1 \rho_2 R_{MS}^2 R_B^2 (R_{MS} + R_B) / (\rho_1 R_{MS}^3 + \rho_2 R_B^3) = 0.384 \times 10^{-8}$  и  $\rho_i R_j^2(z_2^*) = 2\rho_1 \rho_2 R_B^2 / (\rho_1 + \rho_2) = 6.17 \times 10^{-8}$  г/см;  $B = \xi_{12} W_n (\rho/\rho_{12})^{0.5} (\theta + \underline{\theta})^{-2} (\theta_1 + \theta_2) (\rho_1 \rho_2 c_1 c_2 \lambda_1 \lambda_2)^{-0.25}$ ,  $B(z_1^*) = 539 \times 10^5$  и  $B(z_2^*) = 319 \times 10^5$  К/с<sup>0.5</sup>, где  $\xi_{12} = 0.8$  – коэффициент динамического трения;  $\langle \rho \rangle = (\rho_1 + \rho_2)/2 = 4.875$  г/см<sup>3</sup>,  $\langle c \rangle = (c_1 + c_2)/2 = 3.4 \times 10^6$  эрг/(г К),  $\langle H_m \rangle = (H_{m1} + H_{m2})/2 = 14.18 \times 10^8$  эрг/г,  $\langle \mu \rangle = (\mu_1 \mu_2)^{0.5} = 0.016$  дин с/см<sup>2</sup>;  $T_0 \approx 350$  К [13, 14],  $T_{cm} \approx T_{m2}$ ,  $T_{m2} - T_0 \approx \Delta T_m = 350$  К, см. также таблицу.

Детальный вывод уравнений для расчета параметров зоны плавления дан в [10, 11]

$$d^*(z) = 2w_t(z) [f(y, h) (\tau'_m - \tau_m) \langle \mu \rangle / \langle \rho \rangle \times (\langle H_m \rangle + \langle c \rangle \Delta T_m)]^{0.5}, \quad (13)$$

где  $w_t(z) = 0.57 \rho^{0.3} \rho_{12}^{-0.5} (\theta + \underline{\theta})^{-1.2} (\theta_1 + \theta_2) W^{0.6}$  – относительная скорость вязкого сдвига частиц 1 и 2,  $w_t(z_1^*) = 7240$ , а  $w_t(z_2^*) = 4290$  см/с; время существования расплава на контакте частиц  $\tau'_m - \tau_m = 103 \times 10^{-10}$  с при  $z = z_1^*$ ,  $\tau'_m - \tau_m = 567 \times 10^{-10}$  с при  $z = z_2^*$ ;  $\tau_m = (\Delta T_m / Bi \operatorname{Erfc}[0])^2 = (626/B)^2$ , где  $i \operatorname{Erfc}[*]$  – табулированная функция интеграла ошибок, а  $i \operatorname{Erfc}[0] = 0.5642$ ;  $\tau'_m = (\tau_{12} + \tau_m)^2 / 4\tau_m$ ;  $\tau_{12} = 3.5\rho^{-0.1} \times (\rho_i R_j^2)^{0.5} (\theta + \underline{\theta})^{0.4} W^{-0.2}$  – время ударно-фрикционного взаимодействия частиц 1 и 2,  $\tau_{12}(z_1^*) = 22.4 \times 10^{-10}$ , а  $\tau_{12}(z_2^*) = 89.7 \times 10^{-10}$  с;  $y = (\tau'_m / \tau_m) - 1$ ,  $y(z_1^*) = 76.5$ , а  $y(z_2^*) = 148$ ;  $h = \pi^{0.5} \langle c \rangle \Delta T_m / \langle H_m \rangle = 1.49$ ;  $f(y, h)$  – табулированная функция в теории контактного плавления [22],  $f(75, 1.5) \approx f(150, 1.5) \approx 0.9$ . Расчет по (13) дает:  $d^*(z_1^*) = 1.56 \times 10^{-6}$  см и  $d^*(z_2^*) = 2.16 \times 10^{-6}$  см.

Высокоскоростная ( $\sim 10^5$  К/с) закалка – кристаллизация расплава приводит к образованию конечных продуктов реакции, а размеры новых образующихся фаз не могут превышать величину  $d^*$  [10]. Поэтому абразивно-реакционный износ контактирующих частиц реагентов 1 и 2 всегда приводит к наноразмерным частицам продуктов в процессе протекания механохимических реакций типа (1), а наличие разбавителя 3 обеспечивает сохранение размеров целевого продукта 4. Теперь допустим, что механизм реакции (1a) в мельнице АГО-2 тождествен механизму реакции

$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$  в аналогичной мельнице ЭИ2 × 150 [19, 10]. Скорость этой реакции лимитируется глубиной взаимной диффузии реагентов в расплавленной зоне. Для определения степени ее протекания в объеме  $V^*$  найдено значение  $\Phi^* \approx 0.65$  [10]. Принимая это же значение  $\Phi^*$  для реакции (1а) можно найти по (10) расчетные кинетические кривые  $\alpha(\tau, z^*)$ , а по (10а) значения величины  $\xi(z^*)$  и, как следствие, при  $\alpha(\tau^*, z^*) = 0.99$  время МА ( $\tau = \tau^*(z^*)$ ) протекания модельной реакции (1а) на 99%

$$\xi(z_1^*) = 3g(z_1^*)d^*(z_1^*)s_{12}(z_1^*)/4\pi(R_{MS}^3 + R_B^3) = 0.000697, \quad (14a)$$

$$\xi(z_2^*) = 3g(z_2^*)d^*(z_2^*)s_{12}(z_2^*)/8\pi R_B^3 = 0.000155, \quad (14b)$$

$$-\ln[1 - \alpha(\tau, z^*)] = \Psi(z^*)\Phi^*f\tau[1 - (1 - \xi)^{f\tau}]/(1 - \xi)^{f\tau}, \quad (15)$$

$$\Psi(z^*)\Phi^*f\tau^*[1 - (1 - \xi)^{f\tau^*}] = 4.60(1 - \xi)^{f\tau^*}. \quad (15a)$$

На рис. 4 показан расчет по выражению (15) зависимости степени протекания  $\alpha(\tau, z^*)$  реакции (1а) от числа  $f\tau$  абразивно-реакционных контактов или времени МА в планетарной мельнице АГО-2. Используя (11) и (14) получаем следующие решения уравнения (15а) для времени  $\tau^*$  протекания реакции (1а) на 99% после установления “механохимического квазиравновесия” по размерам МА частиц в мельнице АГО-2 при  $f = 0.189 \text{ c}^{-1}$  величина  $f\tau^*(z_1^*) = 363$  и  $\tau^*(z_1^*) = 1920 \text{ c} = 32 \text{ мин}$ ;  $f\tau^*(z_2^*) = 900$  и  $\tau^*(z_2^*) = 4760 \text{ c} = 79 \text{ мин}$ . В экспериментах [6, 7] кинетика реакций (1б) и (1в) не изучалась, однако выбранного времени МА ( $\tau = 120 \text{ мин}$ ) оказалось достаточным для их полного протекания. Определенные нами теоретические значения времен  $\tau^*$  не превышают 2 ч и не только согласуются, но и дополняют опытные величины, а в части кинетических закономерностей являются новыми.

Практическая реализация реакции (1а) затрудняется тем, что как слева ( $TiCl, 0.35^{25^\circ C}$ , мас. %), так и справа ( $TiBr, 0.05^{25^\circ C}$ ) имеются малорастворимые в воде вещества. Поэтому экспериментальная проверка полученных теоретических результатов была осуществлена на примере реализации реакции  $2NaCl + Ti_2SO_4 + zNa_2SO_4 = (z + 1)Na_2SO_4 + 2TiCl$  ( $\Delta_r G^\circ = -40 \text{ кДж/моль}$ ) в мельнице АГО-2 в описанных выше для реакции (1а) условиях. Эта реакция – аналог реакции (1а) и обменной реакции  $KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$  исследованной в [10, 9], полностью отвечает установленным в [4, 5] условиям механохимического синтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Полученные результаты исследова-

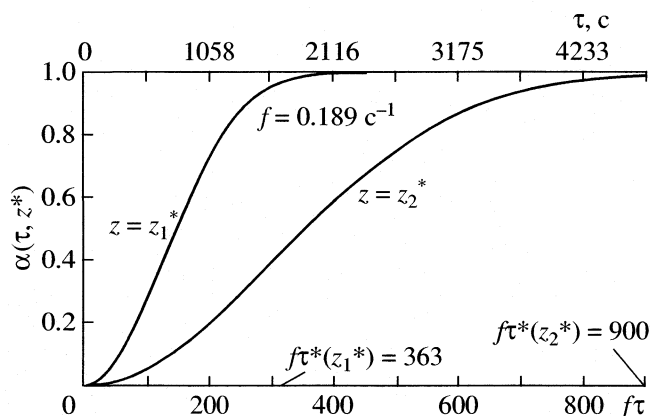


Рис. 4. Рассчитанные по (15) кинетические кривые реакции (1а) в мельнице АГО-2.

ния этой системы будут представлены в следующей статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного гранта СО РАН и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02–03–32109 и 03–03–32271).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole Ch.P., Owens F.J., Berkowitz H.C.* Introduction to Nanotechnology. N.Y.: Wiley John & Sons, Inc., 2003, 400 p.
2. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 10-V / Ed. by H.S. Nalwa N.Y.:* American Scientific Publishers, 2003.
3. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, Inc., 2004.* See the next articles: Miani F., Maurigh F. Mechanochemical synthesis of nanophase powders; Koch C.C. Nanostructured material synthesis by mechanical attrition.
4. *McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S., Ding J. // Advanced Materials. 2001. V. 13. № 12–13. P. 1008.*
5. *Tsuzuki T., McCormick P.G. // Nanostructured Materials. 1999. V. 12. № 1–4. P. 75.*
6. *Tsuzuki T., Ding J., McCormick P.G. // Physica B: Condensed Matter. 1997. V. 239. № 3–4. P. 378–387.*
7. *Tsuzuki T., McCormick P.G. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 1997. V. 65. № 6. P. 607.*
8. *Воронкова Е.М., Гречушиников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П.* Оптические материалы для инфракрасной техники. Справочное издание. М.: Наука, 1965. 237 с.
9. *Андерсон О. // Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Т. III. Часть Б. М.: Мир, 1968. С. 62–121.*
10. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. // Powder Technology. 2000. V. 107. № 3. P. 197.*
11. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. // Ibid. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.*
12. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Шевченко В.С. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1052.*

13. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Петрушин Е.И. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2003. № 3. С. 110.
14. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Болдырев В.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 828.
15. Лейцин В.Н. // Вестн. Томского гос. ун-та. Общественно-научный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. 2001. № 5. 42 с.
16. Schneider U. // Aufbereitungs-Technik. 1968. Bd. 9. № 11. S. 567.
17. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1997, 102 с.
18. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 571.
19. Уракаев Ф.Х., Аввакумов Е.Г. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 7. Вып. 3. С. 10.
20. Chattopadhyay P.P., Manna I., Talapatra S., Pabi S.K. // Materials Chemistry and Physics. 2001. V. 68. № 1–3. P. 85.
21. Delogu F., Monagheddu M, Mulas G, et al. // Int. J. Non-Equilibrium Processing. 2002. V. 11. P. 235.
22. Landau H.G. // Quarterly Appl. Mathematics. 1950. V. 8. № 1. P. 81.



**АНАЛИЗ АССОЦИАЦИИ КОФЕИНА  
С ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДОМ  
ПО ДАННЫМ ПМР-СПЕКТРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2005 г. М. П. Евстигнеев\*, А. О. Розвадовская\*, А. А. Эрнандес Сантьяго\*\*,  
Ю. В. Мухина\*, К. А. Веселков\*, О. В. Рогова\*, Д. Б. Дэвис\*\*\*, А. Н. Веселков\*

\*Севастопольский национальный технический университет

E-mail: max\_evstigneev@mail.ru

\*\*Автономный университет г. Пуэбла, Мексика

\*\*\*Беркбек колледж Лондонского университета

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.

Методом одно- и двумерной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (500 МГц) исследована гетероассоциация гидротропного агента кофеина (CAF) с флавиномононуклеотидом (FMN) в водном растворе с целью выявления молекулярного механизма сольюбилизации в системе FMN–CAF. Определены равновесные константы реакций, индуцированные протонные химические сдвиги, термодинамические параметры ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) гетероассоциации молекул, исходя из концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов протонов взаимодействующих ароматических молекул. На основании анализа полученных результатов сделан вывод об образовании гетерокомплексов между флавиномононуклеотидом и кофеином за счет стэкинг-взаимодействий между ароматическими хромофорами. Наиболее вероятная пространственная структура 1 : 1 гетерокомплекса CAF–FMN определена методом молекулярной динамики с использованием программы X-PLOR и результатов анализа индуцированных химических сдвигов протонов молекул. Расчет относительного содержания само- и гетерокомплексов при различных значениях отношения ( $r$ ) концентраций кофеина и флавиномононуклеотида показал, что при  $r > 10$  вклад гетерокомплексов между CAF и FMN является определяющим в равновесном распределении ассоциатов в водном растворе. Сделан вывод, что образование стопочных молекулярных ассоциатов между ароматическими гидротропными агентами (кофеином, никотинамидом) и биологически активными соединениями определяет их сольюбилизирующее действие в водном растворе.

Известно, что увеличение растворимости фармацевтических веществ может быть достигнуто добавлением в водный раствор гидротропных агентов, к которым относятся, в частности, мочевины, кофеин, триптофан и никотинамид [1–4]. Многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что наиболее вероятный механизм сольюбилизирующего действия ароматических гидротропных агентов на малорастворимые биологически активные соединения – образование межмолекулярных комплексов [5–8]. Проведенные нами ранее исследования взаимодействия никотинамида и флавиномононуклеотида (FMN) – аналога малорастворимого в воде соединения рибофлавина (витамина  $\text{B}_2$ ) – позволили сделать заключение, что гидротропное действие никотинамида обусловлено образованием гетерокомплексов с FMN за счет вертикального стэкинг-взаимодействия ароматических хромофоров молекулы [8].

Характерная особенность большинства гидротропных агентов – их способность к самоассоциации в водном растворе, особенно при довольно высоких концентрациях ( $\sim 1$  М) [9–14]. В работе [10] отмечается корреляция между способностью к сольюбилизации и самоассоциацией гидротропных веществ. Проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что константа самоассоциации кофеина (CAF) [15] на порядок выше равновесной константы самоассоциации никотинамида (NMD) [16] в одинаковых условиях растворителя. Поэтому можно предположить, что эффективность сольюбилизирующего действия гидротропного агента CAF должна быть существенно выше, чем NMD. Действительно, сравнительные исследования методами фазового растворения и дифференциальной сканирующей калориметрии растворимости антималярийного агента галофантрина в водном растворе при добавлении гидротропных агентов CAF и NMD свидетельствуют о большем сольюбилизирующем действии кофеина при одинаковых экспериментальных условиях

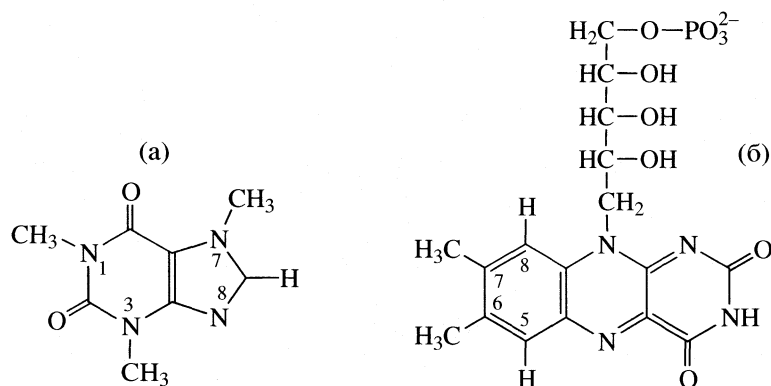


Рис. 1. Структурные формулы молекул кофеина (а) и флавиномононуклеотида (б) с указанием необменивающихся протонов.

[14]. Следует также отметить, что кофеин в большей степени способствует увеличению растворимости в воде лекарственного препарата аллопурина по сравнению с другими исследованными метилксантинами – теофиллином, ацетициллином и дефиллином [17].

В настоящей работе методом 1М и 2М  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (500 МГц) исследована гетероассоциация ароматического гидротропного агента кофеина и флавиномононуклеотида в водно-солевом растворе с целью выяснения молекулярного механизма сольбилизирующего действия кофеина на ароматические биологически активные соединения. Для анализа процессов гетероассоциации FMN с кофеином в водном растворе использована методика эксперимента, аналогичная примененной ранее [8, 15, 18] для изучения ассоциации ароматических веществ, основанная на анализе экспериментальных концентрационных и температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул с использованием строгой статистико-термодинамической модели [19, 20], учитывающей образование агрегатов различных размеров для реакций как самоассоциации, так и гетероассоциации молекул. Данная методика позволяет определить структурные и термодинамические характеристики гетероассоциации молекул. Двумерные спектры гомоядерной корреляционной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (2М-TOCSY и 2М-ROESY) использованы для полного отнесения сигналов необменивающихся протонов FMN и CAF и для качественного анализа взаимного расположения исследуемых молекул в ассоциатах. Самоассоциация CAF и FMN была исследована ранее методом 1М- и 2М-  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в аналогичных экспериментальных условиях [8, 15].

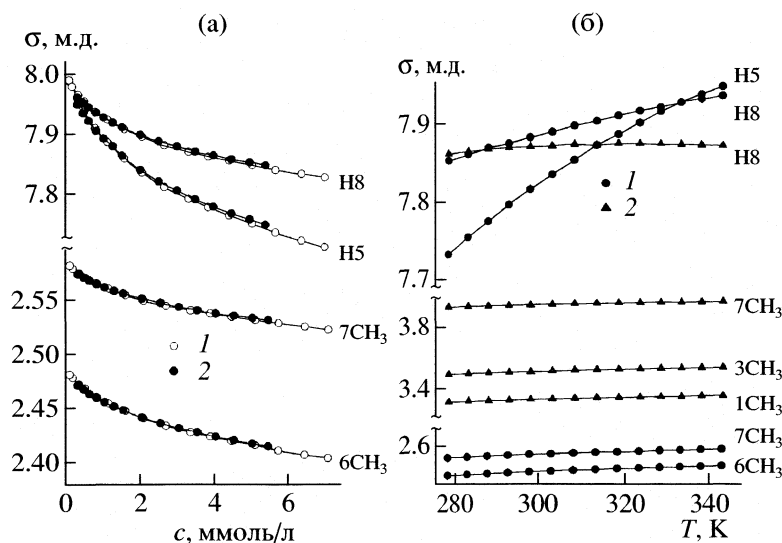
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) и флавиномононуклеотид (рис. 1) фирмы “Sigma” растворяли в  $\text{D}_2\text{O}$  с изотопной чистотой 99.95% и лиофилизовали. Растворы готовили добавлением взвешенного количества образца в дейтерированном 0.1 М фосфатном буфере ( $\text{pD} = 7.1$ ), содержащем  $10^{-4}$  моль/л EDTA. Спектры 1М- и 2М-  $^1\text{H}$  ЯМР измеряли на спектрометре “Bruker DRX” с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул выполняли при 298 и 308 К, в интервале концентраций FMN от 5.44 до 0.3 ммоль/л в смешанном растворе CAF–FMN, где концентрация CAF поддерживалась постоянной ( $c_{\text{CAF}} = p_0 = 2$  ммоль/л). Температурные зависимости химических сдвигов протонов молекул в смешанном растворе измеряли в диапазоне температур от 278 до 343 К. Химический сдвиг определяли относительно (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфо кислоты), в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония.

Отнесение сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, отождествление химических и пространственных связей проводили соответственно с помощью двумерных гомоядерных TOCSY-, NOESY- и ROESY-экспериментов. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана в [8, 15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и термодинамические параметры гетероассоциатов CAF и FMN, как и рассмотренные ранее характеристики ассоциации никотиныида и флавиномононуклеотида [8], определяли путем анализа зависимостей химических сдвигов необменивающихся протонов обоих ароматических соединений в смешанных растворах от концен-



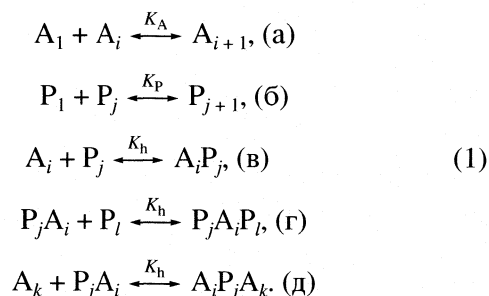
**Рис. 2.** Экспериментальные концентрационные (а) и температурные (б) зависимости химических сдвигов протонов: а – FMN при самоассоциации (1) и в смешанном растворе FMN с CAF (2) при 298 К и  $c_{CAF} = p_0 = 2.0$  ммоль/л; б – FMN (1) и CAF (2) в смешанном растворе при  $c_{CAF} = p_0 = 2.0$  ммоль/л,  $c_{FMN} = a_0 = 2.5$  ммоль/л.

трации и температуры (рис. 2). В 2М-NOESY- и 2М-ROESY-спектрах смешанных растворов CAF и FMN не наблюдались межмолекулярные кросс-пики даже при максимальных исследованных концентрациях молекул. Пренебрежимо малая интенсивность межмолекулярных кросс-пиков может быть связана с образованием различных гетероассоциатов между CAF и FMN с относительно малым содержанием каждого типа комплексов в растворе [15].

В процессе измерений концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов изучаемых ароматических молекул концентрация CAF поддерживалась постоянной ( $p_0 = 2.0$  ммоль/л) при изменении процентного содержания FMN в растворе (рис. 2а). Это связано с тем, что равновесная константа самоассоциации молекул FMN более чем на порядок превышает константу самоассоциации для кофеина ( $K_{FMN} = 265 \pm 38$  л/моль,  $K_{CAF} = 11.8 \pm 0.3$  л/моль при 298 К [8, 15]), и, следовательно, изменение концентрации флавиномононуклеотида оказывает значительно большее влияние на равновесное распределение агрегатов, чем изменение содержания кофеина в растворе. На рис. 2а приведены также концентрационные зависимости протонных химических сдвигов FMN в отсутствие CAF в водно-солевом растворе. Сравнение концентрационных кривых показывает, что наличие CAF в растворе смещает резонансы протонов FMN в область более слабого поля за счет гетероассоциации молекул CAF и FMN. Это объясняется тем, что молекулы CAF в гетерокомплексе производят меньшее экранирова-

ние протонов FMN, чем молекулы флавиномононуклеотида в самоассоциатах в водном растворе. При низких концентрациях флавиномононуклеотида в растворе вклад в экранирование протонов FMN молекулами CAF ( $p_0 = 2.0$  ммоль/л = const) становится существенным, что приводит к относительному сближению экспериментальных кривых (рис. 2а).

В статистико-термодинамической модели гетероассоциации молекул [19, 20] предполагается динамическое равновесие взаимодействующих молекул, в котором учитывается образование бесконечноммерных самоассоциатов, а также гетероассоциатов различного типа. При анализе экспериментальных данных использована следующая схема взаимодействия ароматических молекул в растворе:



Константы равновесия для реакций самоассоциации FMN ( $K_A$ ), кофеина ( $K_P$ ) и гетероассоциации молекул ( $K_h$ ) полагаются не зависящими от числа молекул в агрегатах и комплексах. В схеме (1)  $A_1$  и  $P_1$  соответствуют мономерам FMN и CAF;  $A_i, A_k, P_j, P_l$  – самоассоциатам, содержащим  $i$  и  $k$  молекул флавиномононуклеотида,  $j$  и  $l$  молекул кофеина соответственно.

Расчетные значения параметров гетероассоциации кофеина (Р) и флавиномононуклеотида (А) в 0.1 М фосфатном буфере, рD 7.1

Протоны (FMN)	$\delta_{cA}$ , м.д.	$\delta_{mA}$ , м.д.	Протоны (CAF)	$\delta_{cP}$ , м.д.	$\delta_{mP}$ , м.д.
$T = 298 \text{ K}, K_A = 265 \pm 38, K_P = 11.8 \pm 0.3 \text{ л/моль}$					
H8	7.85	8.00	H8	7.81	7.89
H5	7.88	8.00	7CH <sub>3</sub>	3.85	3.95
7CH <sub>3</sub>	2.55	2.59	3CH <sub>3</sub>	3.41	3.54
6CH <sub>3</sub>	2.46	2.49	1CH <sub>3</sub>	3.23	3.35
$T = 308 \text{ K}, K_A = 176 \pm 70, K_P = 8.9 \pm 0.3 \text{ л/моль}$					
H8	7.80	8.00	H8	7.81	7.89
H5	7.92	8.00	7CH <sub>3</sub>	3.86	3.95
7CH <sub>3</sub>	2.57	2.59	3CH <sub>3</sub>	3.42	3.54
6CH <sub>3</sub>	2.47	2.49	1CH <sub>3</sub>	3.23	3.35

Примечание. При 298 К значение  $K_h = 161 \pm 26 \text{ л/моль}$ ,  $\Delta G_h^\circ = -12.6 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_h^\circ = -24.3 \pm 2.9 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S_h^\circ = -40.2 \pm 16.1 \text{ Дж/(моль К)}$ ; при 308 К значение  $K_h = 121 \pm 25 \text{ л/моль}$ .

В общем случае бесконечномерной ассоциации молекул с учетом законов действующих масс для реакций (1), сохранения массы, аддитивной модели для наблюдаемого протонного химического сдвига и эффекта ближнего порядка на эк-

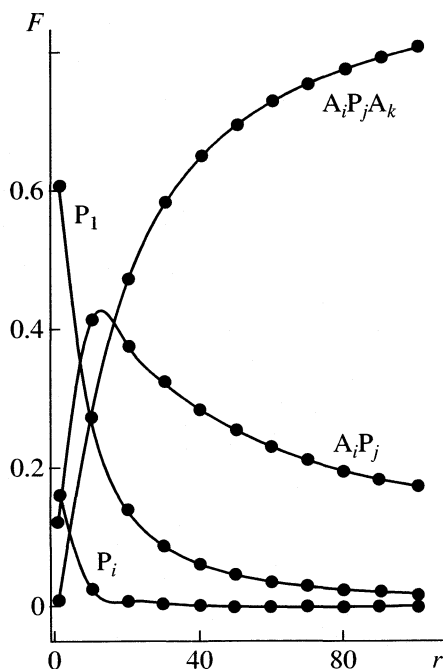


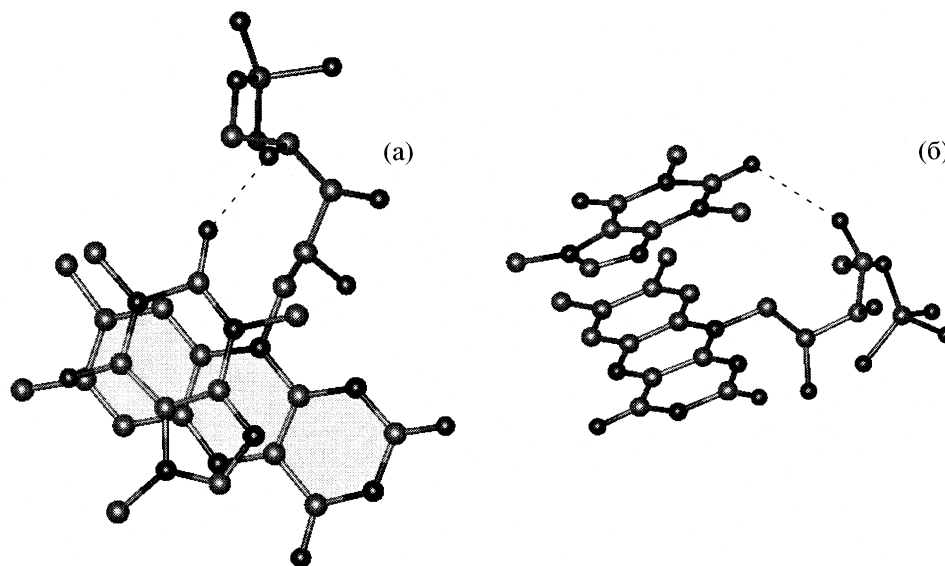
Рис. 3. Относительное содержание ( $F$ ) самоассоциатов и гетероассоциатов флавиномононуклеотида в зависимости от  $r = a_0/p_0$  – отношения исходных концентраций CAF и FMN,  $p_0 = 1.0 \text{ ммоль/л} = \text{const}$ .

ранирование ядер (только ближайшие соседние молекулы дают вклад в экранирование ядер в стопочном ассоциате) зависимость наблюдаемого химического сдвига протонов флавиномононуклеотида от концентрации молекул в смешанном растворе может быть записана в виде [19, 20]:

$$\delta_A = \frac{a_1}{a_0} \left[ \delta_{mA} \left( 2(1 + K_A a_1) - \frac{1}{(1 - K_A a_1)^2} \right) + 2\delta_{dA} \left( \frac{1}{(1 - K_A a_1)^2} - 1 - K_A a_1 \right) + \delta_{cA} \frac{K_h p_1}{(1 - K_A a_1)^2 (1 - K_P p_1)} \times \left( 1 + \frac{K_h p_1}{2(1 - K_P p_1)} + \frac{K_h a_1}{1 - K_A a_1} \right) \right]. \quad (2)$$

В силу симметрии схемы (1) по отношению к взаимодействующим ароматическим соединениям А и Р в растворе соответствующее выражение для химического сдвига протонов кофеина  $\delta_P$  может быть получено из (2) путем замены символов  $a$  на  $p$  и  $p$  на  $a$ . Здесь величины  $\delta_{mA}$ ,  $\delta_{dA}$ ,  $\delta_{cA}$  и  $\delta_{mP}$ ,  $\delta_{dP}$ ,  $\delta_{cP}$  – протонные химические сдвиги FMN и CAF в мономерной, димерной формах и в гетероассоциатах соответственно. Значения протонных химических сдвигов  $\delta_{mA}$ ,  $\delta_{dA}$ ,  $\delta_{mP}$ ,  $\delta_{dP}$  и равновесных констант  $K_A$ ,  $K_P$  для взаимодействующих молекул определены из независимых экспериментов при исследовании самоассоциации молекул в идентичных экспериментальных условиях [8, 15]. Тогда из (2) следует, что наблюдаемые протонные химические сдвиги молекул флавиномононуклеотида и кофеина в смешанном растворе являются функциями неизвестных  $\delta_c$  и  $K_h$ , которые можно найти, используя экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов различных протонов ароматических молекул (рис. 2а). Вычислительная процедура расчета параметров подробно описана в [19, 20].

Полученные в результате расчетов параметры гетероассоциации FMN с CAF при 298 и 308 К представлены в таблице. Прежде всего следует отметить, что как и для большинства других молекулярных систем, исследованных ранее [8, 15, 18], величина константы гетероассоциации FMN и CAF принимает промежуточное значение между равновесными константами самоассоциации кофеина и флавиномононуклеотида. Вместе с тем равновесная константа гетероассоциации CAF с FMN значительно выше подобной константы, определенной в [8], для системы флавиномононуклеотид – никотинамид. Наблюдаемые различия, очевидно, связаны с особенностями структуры хромофоров NMD и CAF и различным стэкинг-взаимодействи-



**Рис. 4.** Расчетная структура 1 : 1 гетерокомплекса флавиномононуклеотида и кофеина: а – вид сверху; б – вид сбоку, показывающий взаимное расположение плоскостей хромофоров молекулы FMN и CAF в гетерокомплексе. Водородная связь между атомом O2 кофеина и OH-группой четвертого атома углерода боковой цепи флавиномононуклеотида показана пунктиром.

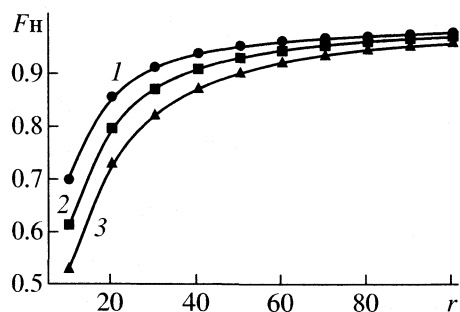
ем FMN с этими молекулами при образовании гетерокомплексов.

Значения равновесных констант реакций самоассоциации FMN [8] и CAF [15] и их гетероассоциации (таблица), определенные в настоящей работе, были использованы для расчета относительного содержания различных типов комплексов в зависимости от  $r = p_0/a_0$  – отношения концентраций CAF и FMN в водном растворе. Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации CAF в растворе растет относительное содержание гетерокомплексов ( $A_iP_j$ ) и ( $P_iA_jP_i$ ) кофеина с флавиномононуклеотидом. Качественно аналогичные зависимости наблюдались и для другого гидротропного агента NMD в растворе с FMN [8], однако, роль таких комплексов, когда CAF присутствует в растворе, становится преобладающей при значительно меньших значениях  $r$  ( $r > 10$ ), что свидетельствует о существенно большей эффективности сольбилизирующего действия кофеина по сравнению с никотинамидом на малорастворимые биологически активные соединения в одинаковых условиях растворителя.

*Структура 1 : 1 гетероассоциата FMN–CAF в водном растворе.* Полученные значения химических сдвигов  $\delta_c$  для протонов FMN и CAF (таблица) были использованы для расчета наиболее вероятной структуры 1 : 1-комплекса кофеина с флавиномононуклеотидом в водном растворе. Взаимное расположение молекул в гетероассоциате было определено путем установления соответствия значений индуцированных протонных химиче-

ских сдвигов ( $\Delta\delta = \delta_m - \delta_c$ ) теоретическим кривым экранирования, рассчитанным квантово-механически для кофеина [21, 22]. Характер концентрационных зависимостей необмениваемых протонов FMN и значения индуцированных протонных химических сдвигов молекул в составе гетерокомплекса CAF–FMN позволяет сделать однозначный вывод о расположении молекулы кофеина над ароматическим кольцом FMN, содержащим протоны H8, H5, 7CH<sub>3</sub> и 6CH<sub>3</sub>. Расчет пространственной структуры 1 : 1-комплекса CAF–FMN выполнен методами молекулярной механики с использованием программы X-PLOR (версия 3.851) [23]. Водное окружение моделировалось молекулами воды в виде TIP3P [24], размещенными в прямоугольном боксе (1100 молекул). Топология молекул флавиномононуклеотида и кофеина и параметризация их валентных взаимодействий получены с помощью программы XPLO2D [25] с использованием кристаллических структур из PDB-банка данных [26] (коды PDB1bkj, PDB1amo, PDB1fcb, PDB1kyv, PDB115r, PDB1bu5 для FMN и PDB1gfz для CAF) и результатов работы [27]. Параметры невалентных взаимодействий между атомами соответствовали силовому полю MM3 [28].

На рис. 4 представлена найденная в результате расчетов наиболее вероятная пространственная структура 1 : 1-гетерокомплекса CAF с FMN в водном растворе. В таком комплексе имеет место довольно сильное перекрытие ароматических колец взаимодействующих молекул (стэкинг-взаимодействие), что предполагает существенную



**Рис. 5.** Относительное содержание ( $F_H$ ) гетерокомплексов флавиномононуклеотида в зависимости от отношения  $r = a_0/p_0$  исходных концентраций САФ и FMN при  $p_0 = 1.0$  ммоль/л = const и  $T = 298$  (1), 308 (2) и 318 К (3).

роль дисперсионных взаимодействий при образовании гетероассоциата. Вместе с тем, гидрофобные взаимодействия между метильными группами кофеина и FMN могут играть важную роль в образовании 1 : 1-комплекса в водном растворе. Кроме того, расчетная структура 1 : 1-комплекса САФ–FMN свидетельствует о возможности образования водородной связи между атомом O2 кофеина и OH-группой четвертого атома углерода боковой цепи флавиномононуклеотида (см. рис. 4). Структура рассчитанного 1 : 1-комплекса САФ–FMN (рис. 4) отвечает как предельным протонным химическим сдвигам для этой молекулярной системы, так и минимуму ее потенциальной энергии, определенной методом молекулярного моделирования.

*Термодинамика гетероассоциации молекулы кофеина и флавиномононуклеотида в водном растворе.* Термодинамические параметры  $\Delta H_h^\circ$  и  $\Delta S_h^\circ$  реакций гетероассоциации САФ и FMN были определены на основе экспериментальных температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул с использованием аддитивной модели для описания наблюдаемого протонного химического сдвига и формализма Вант-Гоффа [15, 19]. На рис. 26 представлены экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов необмениваемых протонов FMN и САФ в смешанном растворе. Качественно сходный характер экспериментальных зависимостей  $\delta(T)$  для всех необмениваемых протонов FMN и САФ позволяет допустить, что экспериментально наблюдаемые изменения химических сдвигов при повышении температуры вызваны в основном смещением молекулярного равновесия в растворе.

При вычислении термодинамических параметров использовали соотношение (2), в котором влияние температуры на значение  $\delta$  определяется температурной зависимостью равновесных кон-

стант самоассоциации и гетероассоциации молекул, согласно соотношению [15]:

$$K_i(T) = \exp(\Delta S_i^\circ / R - \Delta H_i^\circ / RT), \quad (3)$$

в предположении, что величины  $\Delta S_i^\circ$  и  $\Delta H_i^\circ$  не зависят существенным образом от температуры в исследованном диапазоне температур. Температурные зависимости равновесных констант реакций позволяют рассчитать относительное содержание гетерокомплексов САФ–FMN как функцию температуры при различных значениях  $r = p_0/a_0$ .

Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры удельный вес гетерокомплексов падает в растворе и тем больше, чем меньше  $r$ , в качественном согласии с результатами исследования растворимости биологически активных соединений ароматическими гидротропными агентами [10]. Расчетные значения энтальпии  $\Delta H_h^\circ$ , энтропии  $\Delta S_h^\circ$  и энергии Гиббса  $\Delta G_h^\circ$  реакций гетероассоциации молекул кофеина и флавиномононуклеотида приведены в таблице. Следует отметить, что термодинамические параметры реакций гетероассоциации САФ и FMN были рассчитаны также независимо из значений равновесных констант гетероассоциации при двух различных температурах, которые определены, исходя из концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов молекул; соответствующее значение  $\Delta H_h^\circ$  гетероассоциации САФ и FMN в пределах погрешности хорошо согласуется с параметрами, приведенными в таблице.

Таким образом, проведенный анализ свидетельствует о том, что кофеин образует гетерокомплексы с флавиномононуклеотидом, которые стабилизируются главным образом стэкинг-взаимодействием хромофоров ароматических молекул в водном растворе. Можно предположить, что гетероассоциация гидротропных агентов кофеина и никотинамида с биологически активными ароматическими соединениями является основным фактором их солюбилизующего действия в водном растворе.

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность в Беркбек колледже использовать для измерений ЯМР-спектрометр “Bruker DRX” (500 МГц).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shan S.P., Flanagan D.R. // J. Pharm. Sci. 1990. V. 79. P. 889.
2. Ibrahim S.A., Ammar H.O., Kasen A.A., Abu-Zaid S.S. // Pharmazie. 1979. V. 34. P. 809.

3. Jain N.K., Patel V.V., Taneja L.N. // *Ibid.* 1988. V. 43. P. 194.
4. da Silva R.C., Spitzer M., da Silva L.H.M., Loh W. // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 328. P.161.
5. Hussain M.A., Diluccio R.C., Maurin M.B. // *J. Pharm. Sci.* 1993. V. 82. P. 77.
6. Tucker E.E., Christian S.D. // *J. Sol. Chem.* 1993. V. 22. P. 1085.
7. Rasool A.A., Hussain A.A., Ditter L.W. // *J. Pharm. Sci.* 1991. V. 80. P. 387.
8. Веселков А.Н., Лантушенко А.О., Чубаров А.С. и др. // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 7. С. 1313.
9. Suzuki H., Sunada H. // *Chem. Pharm. Bull.* 1998. V. 46. P. 125.
10. Coffman R.E., Kildsig D.O. // *Pharm. Res.* 1996. V. 13. P. 1460.
11. Birdsall B., Feeney J., Partington P. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1973. V. 2. P. 2145.
12. Saleh A.M., El-Khordaqui L.K., Florence A.T. // *Arch. Pharm. Chem.* 1986. V. 14. P. 64.
13. Charman W.N., Lai C.S.C., Finnin B.D., Reed B.L. // *Pharm. Res.* 1991. V. 8. P. 1144.
14. Lim L.-Y., Go M.-L. // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2000. V. 10. P. 17.
15. Davies D.B., Veselkov D.A., Djimant L.N., Veselkov A.N. // *Eur. J. Biophys.* 2001. V. 30. P. 354.
16. Веселков А.Н., Лантушенко А.О., Веселков Д.А., Дэвис Д.Б. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 12. С. 2184.
17. Ammar H.O., Elnahhas S.A., Khalil R.M., Omar S.M. // *Pharmazie.* 1994. V. 49. P. 839.
18. Веселков Д.А., Сизаев В.А., Высоцкий С.А. и др. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 653.
19. Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N. // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. № 3. P. 439.
20. Davies D.B., Veselkov D.A., Kodintsev V.V. et al. // *Ibid.* 2000. V. 98. № 23. P. 1961.
21. Giessner-Prettre C., Pullman B. // *Quart. Rev. Biophys.* 1987. V. 20. P. 113.
22. Kan L.-S., Borer P.N., Cheng D.M., Ts'o P.O.P. // *Biopolymers.* 1980. V. 19. P. 1641.
23. Brunger A.T. X-PLOR, a system for X-PLOR crystallography and NMR. Yale: Univ. Press, 1992 – 382p.
24. Jorgensen W., ChandraSekhar J., Madura J. et al. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 9. P. 926.
25. Kleywegt G.L. Dictionaries for heteros // *News from Uppsala Software Factory.* 1998. V. 5. P. 4.
26. Berman H.M., Westbrook J., Feng Z. et al. // *Nucleic Acids Res.* 2000. V. 28. № 1. P. 235.
27. Poltev V.I., Grokhлина T.I., Gonzalez E. et al. // *Theochem.* In press.
28. Allinger N.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 8127.

**РАСТВОРИМОСТЬ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ 5,7-ДИИМИНО-2,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-1Н-  
ЦИКЛОПЕНТА[cd]ФЕНАЛЕНА  
В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

© 2005 г. Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев

Ивановский государственный химико-технологический университет

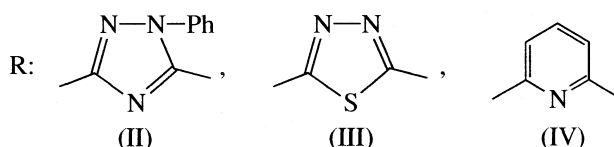
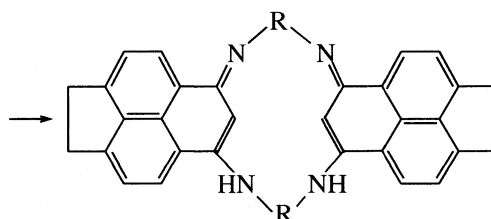
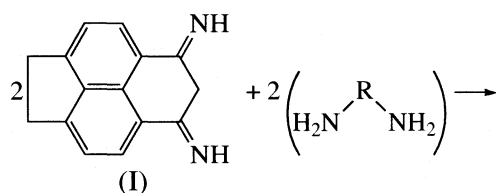
E-mail: [tos@isuct.ru](mailto:tos@isuct.ru)

Поступила в редакцию 05.04.2004 г.

Методом изотермического насыщения получены новые данные по растворимости макрогетероциклических соединений с фрагментами циклопента[cd]феналена, 1,3,4-тиадиазола, пиридина и 1-фенил-1,2,4-триазола в метаноле, диметилформамиде и воде в интервале температур 15–35°C. Энтальпии растворения определены калориметрическим методом. Обсуждены термодинамические параметры процессов растворения макрогетероциклов симметричного строения.

Исследование процессов растворения и сольватации макрогетероциклических соединений позволяет получить сведения о состоянии этих соединений в растворах, а также выявить основные факторы взаимодействия в системе макрогетероцикл – растворитель. При изучении растворимости макрогетероциклических соединений в органических растворителях, в частности спиртах, установлено, что сольватация соединений не зависит от структуры спирта, т.е. от длины алкильной цепочки, в данном случае имеет место специфическая сольватация, с конкретными центрами [1–4]. В продолжение начатых исследований в настоящей работе приведены данные по растворимости и термодинамическим параметрам растворения макрогетероциклических соединений, растворимых в воде.

Для исследования были взяты макрогетероциклы, синтезированные кипячением в бутаноле эквимольных количеств 5,7-диимино-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-циклопента[cd]феналена (I) с ароматическими диаминами: 3,5-диамино-1-фенил-1,2,4-триазолом (II), 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (III), 2,6-диаминопиридином (IV) до прекращения выделения аммиака по схеме:



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Электронные спектры измеряли на приборе Spesord M-400 в растворах метанола, диметилформамида (ДМФА) и воды в 1 см-кварцевых кюветах при 20°C. Для контроля чистоты продуктов использовали метод тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254.

Синтез цикло-бис[1-фенил-1,2,4-триазолил-5-амино-7-имино-1'-циклогексено(3',4',5'-f,g)-аце-нафтена (V). Смесь растворов I и II в бутаноле нагревали при кипении растворителя в течение 30 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали на фильтре спиртом и ацетоном, сушили при 150°C. Для очистки соединение V обрабатывали в аппарате Сокслета кипящим ацетоном. Выход 0.8 г (48% от теоретического). Продукт в порошке коричневого



цвета, не плавится до 400°C,  $R_f = 0.4$  (ДМФА), растворим в воде, ДМФА, метаноле. УФ-спектр:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	ДМФА
$\lambda_{\max}$ , нм	405	404	407
Igε	4.85	5.3	4.4
C <sub>46</sub> H <sub>30</sub> N <sub>10</sub>			
Найдено, %:	C 75.9,	H 4.3,	N 19.3;
вычислено, %:	C 76.5,	H 4.1,	N 19.4.

*Синтез цикло-бис[1,3,4-тиадиазолил-5-амино-7-имино-1-циклогексено(3',4',5'-f,g)-аценафтен (VI)].* Получен аналогично из смеси растворов соединений I и III. Выход 1.7 г (65% от теоретического). Продукт в порошке светло-коричневого цвета, не плавится до 400°C,  $R_f = 0.55$  (ДМФА). УФ-спектр:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	ДМФА
$\lambda_{\max}$ , нм	404	406	408
Igε	4.34	4.56	4.47
C <sub>34</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>			
Найдено, %:	C 65.4,	H 3.9,	N 17.4, S 9.5;
вычислено, %:	C 67.5,	H 3.4,	N 18.5, S 10.6.

*Синтез цикло-бис[пиридиндиил-5-амино-7-имино-1-циклогексено(3,4,5-f,g)-аценафтен (VII)].* Получен аналогично из смеси растворов соединения I и IV. Выход 1.4 г (55% от теоретического). Продукт в порошке темно-коричневого цвета, не плавится до 400°C,  $R_f = 0.3$  (ДМФА). УФ-спектр:  $\lambda_{\max}$ , нм: в воде:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	ДМФА
$\lambda_{\max}$ , нм	407	382, 398	409
Igε	3.17	4.04	3.51
C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub>			
Найдено, %:	C 80.8,	H 4.3,	N 12.2;
вычислено, %:	C 81.4,	H 4.4,	N 14.2.

Синтезированные макрогетероциклы не подвергаются гидролизу в концентрированной соляной кислоте.

*Методика эксперимента.* В ампулу объемом ~5 мл помещали исследуемый макрогетероцикл (0.1–0.3 г) и заливали таким количеством растворителя, чтобы в процессе опыта постоянно был избыток донной фазы. После заполнения ампулу запаивали, помещали в термостат и встряхивали в течение 5–8 ч. Время установления равновесия определяли экспериментально. Затем ампулы помещали в термостатируемую центрифугу и центрифугировали 10–15 мин при 6000 об/мин до полного отделения донной фазы, ампулу вскрывали

и весовым методом отбирали пробу раствора. Раствор разбавляли растворителем в известное число раз до концентрации ~10<sup>-5</sup> моль/л, которую определяли спектрофотометрическим методом.

Равновесную концентрацию раствора рассчитывали (как среднюю из трех опытов) из соотношения:

$$S = c_x = Dn/\epsilon l,$$

где  $S$  – растворимость макрогетероциклических соединений,  $c_x$  – равновесная концентрация раствора,  $D$  – оптическая плотность раствора,  $n$  – число раз разбавления,  $l$  – толщина светопоглощающего слоя, см;  $\epsilon$  – молярный коэффициент погашения, определенный как среднее из трех величин, полученных для растворов с известной концентрацией. В качестве аналитических были выбраны полосы поглощения с максимумами 405, 404, 407 (V); 404, 406, 408 (VI); 407 нм (VII) соответственно в воде, метаноле и ДМФА.

Термодинамические характеристики процессов растворения макрогетероциклов рассчитывали из известных соотношений химической термодинамики [5]:

$$\Delta H^\circ = 8.314(T_2 T_1 / T_2 - T_1) \ln(S_2 / S_1), \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln S_{298}^\circ, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ / T, \text{ Дж/(моль K)},$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – значения растворимости при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль K).

*Методика калориметрических измерений.* Исследуемое вещество помещали в стеклянные ампулы, которые изготавливали с минимальной толщиной стенки и таких размеров, чтобы незаполненное веществом пространство было минимальным. Ампулы запаивали и взвешивали на весах WA-34 с точностью  $\pm 5 \times 10^{-5}$  г. Заполненные ампулы устанавливали в ампулодержателе калориметрической ячейки, в реакционный сосуд загружали растворитель, количество которого определяли весовым методом, калориметрическую ячейку собирали и устанавливали в термостат. В зависимости от установленного предела чувствительности калориметра ячейку термостатировали в течение 2–3 ч для достижения минимального температурного хода, затем проводили опыт. Изменение энтальпии при растворении веществ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \frac{q_n M \Delta I_{\text{он}}}{P_{\text{в}} \Delta I_{\text{н}}} = \frac{I^2 R_{\text{н}} r M \Delta I_{\text{он}}}{P_{\text{в}} \Delta I_{\text{н}}},$$

где  $q_n$  – количество теплоты, выделившееся в системе при калибровке током, Дж;  $M$  – молекулярная масса вещества;  $I$  – калибровочный ток, А;  $P_{\text{в}}$  – навеска вещества (г);  $R_{\text{н}}$  – сопротивление на-

Равновесная растворимость ( $S \pm 0.03$  ммоль/кг) и термодинамические параметры ( $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  – в кДж/моль,  $\Delta S^\circ$  – в Дж/(моль К)) растворения макрогетероциклических соединений (V–VII) в метаноле, ДМФА и воде при 298 К

Соединение	Растворитель	$S$	$x \times 10^4$ , мол. доли	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$	$\Delta S^\circ$
V	MeOH	2.41	0.771	$30.8 \pm 1.0$	23.5	$25 \pm 3.0$
	ДМФА	5.01	3.66	$-11.8 \pm 0.2$	19.6	$-105 \pm 0.3$
	H <sub>2</sub> O	13.40	0.241	$46.7 \pm 1.5$	26.3	$68 \pm 5.0$
VI	MeOH	16.71	5.34	$24.09 \pm 1.5$	18.7	$18 \pm 1.0$
	ДМФА	19.68	14.3	$-14.5 \pm 1.0$	16.2	$-103 \pm 3.0$
	H <sub>2</sub> O	22.90	4.12	$0 \pm 3$	19.3	$-65 \pm 2.0$
VII	H <sub>2</sub> O	3.04	0.547	$22.8 \pm 5^*$	24.3	$-158 \pm 7.0$

\* Метод изотермического насыщения, в остальных случаях – калориметрический метод.

гревателя, Ом;  $r$  – время пропускания тока, с;  $\Delta I_n$  и  $\Delta I_{\text{он}}$  – изменение температуры в условных градусах (в мм диаграммы регистрирующего прибора) с учетом поправки на теплообмен, вызванное соответственно эффектом растворения вещества в опыте и тепловым импульсом нагревателя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Макрогетероциклические соединения V–VII представляют собой кристаллические вещества коричневого цвета с различными оттенками, не плавящиеся до 400°C. В качестве растворителей выбраны метанол, ДМФА и вода. Определяющими факторами структуры раствора являются координация молекул растворителя около растворенной частицы, а также взаимодействия растворитель – растворитель, частица – частица. Вода ближе всего подходит по свойствам к универсальному растворителю. В отличие от воды органические растворители имеют свои особенности. Они менее структурированы за счет координационных взаимодействий, менее полярны. Органические растворители полифункциональны, что определяет сложность процессов сольватации. Данные полярные растворители выбраны потому, что они имеют разную степень структурированности и электронодонорные способности [6].

Растворение вещества в растворителе сопровождается конкурирующими процессами: разрушением кристаллической решетки и сольватацией [7]. Возникновение новых химических и физических связей и разрушение старых влияет, в первую очередь, на энтальпию сольватации, а изменение структурных параметров системы в целом отражается на энтропии растворения. Поэтому оба термодинамических параметра одинаково сильно влияют на суммарное изменение свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в процессах сольватации.

Как видно из структурных формул, соединения V–VII отличаются фрагментами составляющих их молекул и содержат по два фрагмента 1Н-

фенил-1,2,4-триазола (I), 1,3,4-тиадиазола (III) и пиридина (IV). Изменение структуры молекулы должны сопровождаться изменениями прочности кристаллических решеток и межмолекулярных взаимодействий, а также разной склонностью к переходу в раствор. Экспериментально полученные данные по растворимости (равновесная концентрация при 298 К) свидетельствуют о том, что прочность молекулярных кристаллических решеток увеличивается в следующем ряду: VI < V < VII.

Имеющиеся данные о равновесных концентрациях насыщенного при 298.15 К раствора соединений позволили рассчитать изменения энергии Гиббса процесса растворения соединений V–VII в метаноле, воде и ДМФА. Расчетные данные представлены в таблице.

Изменения энтальпии при растворении соединений V и VI в метаноле, воде и ДМФА измерены калориметрическим методом [8]. Вследствие недостаточной растворимости в органических растворителях измерить термодинамические параметры растворения соединения VII этим методом не представляется возможным. Из данных таблицы видно, что эндотермичность растворения растет в ряду: V > VI во всех растворителях. По-видимому, это связано с большим по сравнению с VI эффективным объемом молекулы V, обусловленным наличием фенильных заместителей. Большой эффективный объем молекулы требует дополнительных энергетических затрат на разрушение структуры чистого растворителя и создания полости для молекулы растворенного вещества. В спирте процессы растворения исследуемых соединений эндотермичны, что можно объяснить затратой энергии на образование полостей для молекул макроцикла. Интенсивная специфическая сольватация в спирте далеко не покрывает затраты на образование полостей и разрушение молекулярной решетки.

Энтальпия растворения соединений V и VI в метаноле различаются на ~6 кДж/моль, в то время как в воде эти различия значительны и дости-

гают 46 кДж/моль, что связано, по-видимому, со значительным ростом гидрофобности молекулы V за счет введения фенильных групп.

Энтальпии растворения соединений V и VI в ДМФА имеют отрицательное значение. Это связано, прежде всего, с меньшей структурированностью ДМФА по сравнению с метанолом и водой. Кроме того, в ДМФА должен значительно увеличиваться сольватационный вклад в процесс растворения. ДМФА, обладая сильно выраженными донорно-акцепторными свойствами ( $DN = 26.6$ ,  $AN = 16.0$ ) и  $\pi$ -орбиталью C=O, способствует как универсальной, так и специфической сольватации молекул V и VI.

Несколько более положительные значения изменения энтропии процесса растворения V в метаноле и воде по сравнению с VI могут свидетельствовать об упорядочении структуры раствора V за счет более значительных межмолекулярных взаимодействий растворенное вещество – растворенное вещество, в частности, в силу межмолекулярного взаимодействия фенильных колец  $\pi$ - $\pi$ -типа.

Растворимость макрогетероцикла с фрагментами пиридина (VII) измерялась методом изотермического насыщения. Метод растворимости в его классическом варианте основан на измерении концентрации атомно-молекулярных частиц (молекул, ионов и т.д.) в насыщенном растворе трудно растворимого вещества при заданной температуре. По данным эксперимента растворимость соединения VII в воде на порядок ниже по сравнению с VI и V. По-видимому, благодаря эле-

ктроноакцепторным фрагментам, в данном случае пиридиновым, в молекуле более выражено стремление к плоской структуре, а линейный хромофор более поляризован.

Следует отметить, что синтезированные макрогетероциклы V–VII не растворяются в пропаноле, бутаноле, амиловом спирте, т.е. с увеличением в молекуле спирта количества атомов углерода растворимость данных соединений уменьшается, что согласуется с литературными данными для подобных макрогетероциклических соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 12. С. 2036.
2. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 94.
3. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1188.
4. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П., Сироткина В.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1782.
5. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
7. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1986. 102 с.
8. Абросимов В.К., Королев В.В. // Экспериментальные методы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 239.

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**РАСТВОРОВ**


---

УДК 547.565.2.:536.242

**СОЛЬВАТАЦИЯ ГЛИЦИНА И ЕГО ОЛИГОМЕРОВ**  
**В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ ПРИ 298.15 К**

© 2005 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

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

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

Методом калориметрии впервые определены энтальпии растворения ( $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ ) глицина, глицил-глицина и диглицил-глицина в смешанном растворителе вода–ацетонитрил при 298.15 К в диапазоне концентраций  $x_2 = 0\text{--}04$  мол. доли. Рассчитаны энтальпии сольватации ( $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ ) глицина и переноса ( $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ ) для всех указанных соединений из воды в смешанный растворитель, а также энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий ( $h_{XY}$ ). Показано, что ход зависимостей  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x_2)$  для глицина и его олигомеров во многом определяется энергией взаимодействия вода–органический растворитель. Установлено, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия с ацетонитрилом растет в ряду глицин < глицил-глицин < диглицил-глицин; усиление электронодонорной способности органического растворителя в смеси с водой ослабляет сольватацию глицина.

Как показали проведенные нами исследования [1–5], существенное значение имеет характер взаимодействия между основным растворителем ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и органическим соразтворителем. Так, процессы растворения, сольватации, переноса глицина и низкомолекулярных пептидов в смесях  $\text{H}_2\text{O}$ –(спирты, ацетон, 1,4-диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид) эндотермичны. Интенсивность изменения  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ , высота и положение максимума зависит не только от состава смеси, структуры аминокислоты (пептида), но и от энергии взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$ –органический растворитель. Поэтому весьма актуальна задача получения новых данных о физико-химических свойствах аминокислот и пептидов, характеризующих их взаимодействия с компонентами смешанного растворителя при изменении природы органического растворителя.

В настоящей работе в качестве соразтворителя в водно-органической смеси был выбран ацетонитрил. В отличие от ранее исследованных смесей процесс его смешения с  $\text{H}_2\text{O}$  эндотермичен в изученной области составов [6], что свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии вода–ацетонитрил. Поэтому следует ожидать иного характера взаимодействия глицина, глицил-глицина и диглицил-глицина с компонентами смешанного растворителя  $\text{H}_2\text{O}$  – ацетонитрил.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Измерение интегральных теплот растворения  $\Delta H_{\text{pc}}^m$  глицина и его олигомеров в смешанном растворителе  $\text{H}_2\text{O}$  – ацетонитрил проводили при 298.15 К в калориметре с изотермической оболочкой, описанном в [1]. Максимальная суммарная ошибка в определении теплового эффекта растворения не превышала 0.5%. Стандартные значения энтальпий растворения рассчитывали как среднее из результатов четырех-пяти независимых измерений  $\Delta H_{\text{pc}}^m$  для каждого состава смешанного растворителя.

В работе использовали хроматографически гомогенные глицин и пептиды фирмы Reanal (Венгрия). Перед экспериментом их дважды перекристаллизовывали из смеси вода–этанол, сушили в вакуумном шкафу при 60°C в течение 48 ч и хранили над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакуумном эксикаторе. Концентрации растворяемых веществ 0.005–0.015 моль/кг смешанного растворителя. Ацетонитрил квалификации “х.ч.” очищали и осушали в соответствии с методиками, описанными в [7]. Содержание воды в ацетонитриле контролировали титрованием по методу Фишера, оно не превышало 0.03 мас. %. Водно-органическую смесь готовили весовым методом с использованием свежеперегнанной воды (бидистиллят с удельной электропроводностью

$10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Стандартные значения энтальпий сольватации глицина рассчитывали по уравнению

$$\Delta H_{\text{сол}}^{\circ} = \Delta H_{\text{pc}}^{\circ} - \Delta H_{\text{субл}}^{\circ} \quad (1)$$

где для глицина  $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ} = 136.4 \text{ кДж/моль}$  [8]. Полученные экспериментальные значения  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$  и  $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$  для глицина и  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$  для глицил-глицина и диглицил-глицина в смешанном растворителе  $\text{H}_2\text{O}$  – ацетонитрил представлены в таблице.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные таблицы свидетельствуют об эндотермичном характере растворения глицина и его олигомеров во всем изученном диапазоне концентраций ацетонитрила. Энергия вновь образованных связей не компенсирует затрат на разрушение структуры  $\text{H}_2\text{O}$  и реорганизацию смешанного растворителя при растворении в нем молекул глицина и его производных. В случае глицил-глицина наблюдается рост экзотермичности растворения относительно глицина, что может быть связано с наличием дополнительного центра специфической сольватации (пептидной группы  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ ) при незначительном росте размеров самой молекулы. Обращает на себя внимание отсутствие экстремумов на зависимостях  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(m_p)$ , наблюдаемых в изученных нами ранее смесях [2–5]. Это свидетельствует о ином характере сольватации глицина, глицил-глицина и диглицил-глицина в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  – ацетонитрил. Для сравнения на рис. 1 приведены зависимости от состава энтальпий переноса глицина и его олигомеров из  $\text{H}_2\text{O}$  в смешанные растворители  $\text{H}_2\text{O}$ –ацетонитрил и  $\text{H}_2\text{O}$ –диметилсульфоксид (ДМСО) [4]. Эти зависимости в смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО экстремальны и имеют три выраженные области составов (наблюдается и в смесях  $\text{H}_2\text{O}$  со спиртами, 1,4-диоксаном, ацетоном [2, 3]). Для первой области ( $0 < x_2 < 0.15$ ) характерны сильное взаимодействие глицина(пептида) с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и преобладание процессов дегидратации над прямыми взаимодействиями глицин(пептид)–органический растворитель (об этом свидетельствуют положительные значения энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий ( $h_{XY}$ )), что вызывает рост эндотермичности растворения. В интервале  $0.15 < x_2 < 0.25$  наблюдается взаимная компенсация энергии прямых взаимодействий глицин(пептид)–ДМСО и энергии дегидратации и структурной перестройки растворителя. Далее при  $x_2 > 0.25$  преобладают эффекты прямых взаимодействий, что выражается в росте экзотермичности переноса (растворения) глицина, глицил-глицина и диглицил-глицина, интенсивность которого зависит от свойств органического растворителя.

Стандартные энтальпии растворения  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$  и сольватации  $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$  (кДж/моль) глицина и его олигомеров в смешанном растворителе вода – ацетонитрил при 298.15 К

$m_p$	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ (I)	$-\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ (I)	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ (II)	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ (III)
0.9	$14.15 \pm 0.01$	122.25	$11.48 \pm 0.02$	$17.24 \pm 0.01$
2.1	$13.99 \pm 0.01$	122.41	$11.39 \pm 0.02$	$16.98 \pm 0.01$
3.3	$13.91 \pm 0.01$	122.49	$11.27 \pm 0.02$	$16.65 \pm 0.01$
4.7	$13.76 \pm 0.01$	122.54	$10.97 \pm 0.02$	$16.23 \pm 0.01$
6.2	$13.53 \pm 0.02$	122.87	$10.62 \pm 0.03$	$15.64 \pm 0.02$
8.1	$13.31 \pm 0.03$	123.09	$10.27 \pm 0.03$	$14.90 \pm 0.02$
10.1	$12.84 \pm 0.03$	123.56	$9.88 \pm 0.04$	$13.76 \pm 0.02$
12.6	$12.25 \pm 0.03$	124.15	$9.15 \pm 0.04$	$13.02 \pm 0.03$
15.4	$11.90 \pm 0.04$	124.50	$8.31 \pm 0.04$	$11.90 \pm 0.04$
18.8	$11.07 \pm 0.04$	125.33	$7.09 \pm 0.05$	$10.68 \pm 0.04$
22.8	$9.98 \pm 0.04$	126.42	$5.15 \pm 0.05$	$9.03 \pm 0.05$
28.9	$8.69 \pm 0.05$	127.71	$3.10 \pm 0.05$	$6.98 \pm 0.05$
34.7	$7.00 \pm 0.05$	129.40	–	–
44.1	$4.74 \pm 0.05$	131.66	–	–

Обозначения: I – глицин, II – глицил-глицин, III – диглицил-глицин;  $m_p$  – молярная концентрация ацетонитрила, моль/кг.

Анализ изменения энтальпий переноса глицина и его олигомеров из  $\text{H}_2\text{O}$  в смесь  $\text{H}_2\text{O}$ –ацетонитрил показывает, что процесс экзотермичен во всем исследованном диапазоне концентраций ацетонитрила и значения  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$  плавно растут с увеличением содержания ацетонитрила в смеси. При этом взаимодействия усиливаются в ряду глицин <

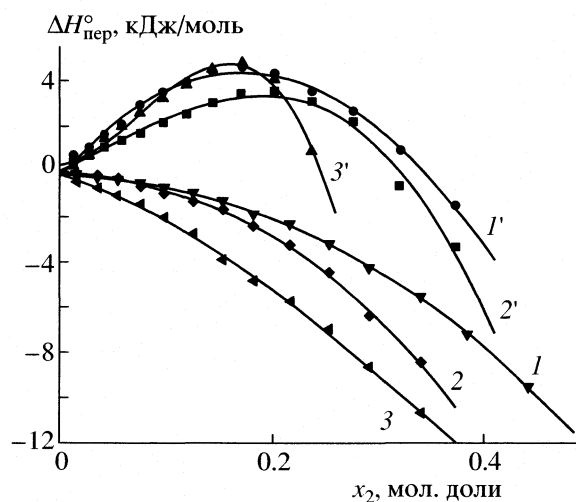


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ( $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ ) глицина (1, 1'), глицил-глицина (2, 2'), диглицил-глицина (3, 3') от концентрации ацетонитрила (1–3) и диметилсульфоксида (1'–3') в водном растворе при 298.15 К.

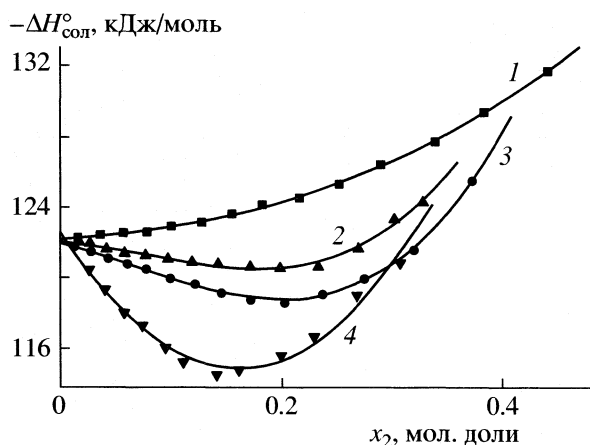


Рис. 2. Зависимости энтальпий сольватации ( $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ ) глицина от концентрации ацетонитрила (1), 1,4-диоксана (2), диметилсульфоксида (3), изопропанола (4) в растворе  $\text{H}_2\text{O}$  при 298.15 К.

< глицил-глицин < диглицил-глицин, что, видимо, связано с увеличением числа функциональных групп (пептидной группы  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$  у глицил-глицина и дополнительно  $-\text{NH}_2$  у диглицил-глицина), способных образовывать Н-связи с молекулами ацетонитрила. Наиболее существенные изменения в межчастичных взаимодействиях глицин(пептид) – смешанный растворитель происходят в диапазоне концентраций органического компонента  $0 < x_2 < 0.2$ ; оценить их можно, рассчитав энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий. Для этого зависимости  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(m_p)$  для глицина и его олигомеров в смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –ацетонитрил были аппроксимированы полиномом третьей степени вида:

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2 + a_3 m_p^3, \quad (2)$$

где  $m_p$  – моляльная концентрация ацетонитрила;  $a_0, a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате расчета для глицина, глицил-глицина и диглицил-глицина получены соответствующие уравнения:

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = 14.24 - 0.087 m_p - 0.006 m_p^2, \dots, \quad (3)$$

$R = 0.999, \quad \text{SD} = 0.081, \quad N = 14,$

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = 11.49 - 0.034 m_p - 0.014 m_p^2, \dots, \quad (4)$$

$R = 0.998, \quad \text{SD} = 0.132, \quad N = 12,$

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = 17.59 - 0.294 m_p - 0.007 m_p^2, \dots, \quad (5)$$

$R = 0.998, \quad \text{SD} = 0.130, \quad N = 12.$

Значения свободных членов уравнений соответствуют энтальпиям растворения глицина ( $14.25 \pm$

$\pm 0.32$  кДж/моль [1, 9]), глицил-глицина ( $11.56 \pm \pm 0.17$  кДж/моль [10]) и диглицил-глицина ( $17.69 \pm \pm 0.02$ ) кДж/моль [11]) в чистой воде. На основании формализма теории МакМиллана-Майера [12] рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий ( $h_{XY}$ ) [13] глицина и его олигомеров с молекулами ацетонитрила. Они имеют отрицательные значения ( $-43.5, -17, -144$  Дж кг/моль<sup>2</sup> соответственно). Это свидетельствует о том, что взаимодействия между молекулами глицина(пептида) и молекулами ацетонитрила доминируют над процессами их дегидратации.

Для смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО коэффициенты  $h_{XY}$  положительны (249; 427; 220 Дж кг/моль<sup>2</sup> соответственно). Растворенные вещества хорошо гидратированы молекулами воды, а взаимодействие между гидратированными молекулами глицина, глицил-глицина, диглицил-глицина и гидратированными молекулами ДМСО слабы. Сделанные выводы находят свое подтверждение при анализе энтальпий смешения  $\text{H}_2\text{O}$  с указанными выше растворителями [6]. Значения  $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$  ( $-1.5 \dots -2.76$  кДж/моль) в смесях  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО в изученном диапазоне концентраций свидетельствуют о существенных межмолекулярных взаимодействиях и увеличении эндотермичности процесса дегидратации молекул ДМСО. Напротив, значения  $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$  ( $0.05-0.95$  кДж/моль) в смесях  $\text{H}_2\text{O}$ –ацетонитрил указывают на обратный эффект, способствующий прямым взаимодействиям глицин(пептид)–ацетонитрил.

Проведенные нами исследования процессов растворения и сольватации глицина в различных водно-органических смесях [2–5] позволяют оценить влияние на них природы органического растворителя. Для этого на рис. 2 представлены зависимости  $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$  для глицина в смесях воды с ацетонитрилом 1,4-диоксаном [3], ДМСО [4] и изопропанолом [2] от молярной доли органического растворителя. Из рис. 2 следует, что на энтальпийные характеристики сольватации глицина влияют как физико-химические свойства органического растворителя, так и его структура. Ослабление сольватации глицина при переходе от ацетонитрила к 1,4-диоксану, далее к диметилсульфоксиду и изопропанолу связано с усилением электронодонорных свойств растворителей (DN) в том же ряду (14.1, 14.5, 29.8, 48.6 [14]), обуславливающим увеличение энтальпии образования полости в смешанном растворителе [15] при растворении в нем молекул глицина. Наличие у ДМСО и изопропанола гидрофобных  $\text{CH}_3$ -групп, которые благодаря эффектам гидрофобной гидратации стабилизируют водородные связи воды, приводит к ослаблению прямых взаимодействий между полярными группами взаимодействующих молекул раствора. Усиление сольватации глици-

на при добавлении ацетонитрила к воде можно объяснить уменьшением энтальпии образования полости в структуре смешанного растворителя по сравнению с чистой водой (ацетонитрил, разрушая структуру воды и образуя с ней слабые связи, способствует сольватации глицина), усилением электронодонорных свойств смеси (электроноакцепторные свойства смеси  $H_2O$ -ацетонитрил монотонно ослабевают с ростом концентрации последнего [16]) и уменьшением структурного вклада в энтальпию сольватации глицина.

Таким образом, проведенное термохимическое исследование и совместный анализ с ранее полученными данными показывают, что энтальпийные характеристики растворения, переноса и сольватации глицина и его олигомеров в смеси вода-органический растворитель определяются энергией образования смешанного растворителя (слабое межмолекулярное взаимодействие в смеси вода-ацетонитрил способствует сольватации глицина, а сильное в смеси вода-ДМСО – ослабляет ее); природой и концентрацией органического компонента (увеличение доли органического растворителя может как плавно повышать экзотермичность сольватации глицина и его олигомеров (в случае ацетонитрила), так и иметь экстремальный характер (в случае спиртов, ацетона, 1,4-диоксана и ДМСО). Усиление электронодонорной способности органического растворителя ослабляет сольватацию глицина. Увеличение числа функциональных групп в молекуле пептида способствует его специфической сольватации молекулами органического растворителя, однако, этот энергетический вклад в сольватацию не всегда перекрывает затраты на реорганизацию смешанного растворителя, вызванную размещением в нем более крупной молекулы пептида.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
2. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 1.
3. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 90.
4. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
5. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
6. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
8. *Kruij C.G., Voogd J., Offringa J.C.A.* // J.Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 651.
9. *Spink C.H., Auken M.* // J. Phys. Chem., 1970. V. 74. № 8. P. 1742.
10. *Nowicka B., Piekarski H.* // J. Mol. Liquids. 2002. № 95. P. 323.
11. *Svec H.J., Clyde D.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. P. 151.
12. *McMillan W.G., (Jr.), Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
13. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. // 1991. V. 87. P. 3661.
14. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
15. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н.* // Термодинамика растворов неэлектролитов. Иваново: ИХНР РАН, 1989. С. 13–20.
16. *Mayer U., Gerger W., Gutmann V.* // Monath. Chem. 1977. V. 108. P. 489.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

### ПОЛУЭМПИРИКА И AB INITIO – АНТАГОНИЗМ ИЛИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТЬ?

© 2005 г. Л. А. Грибов

*Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва  
E-mail: gribov@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 24.12.2003 г.

Рассмотрен важный для понимания базовых основ квантовой химии вопрос о соотношении так называемых полуэмпирических и *ab initio* формулировок соответствующей задачи и методов ее решения, имеющий принципиальное значение в связи с широким распространением высокосервисных программ для ПК, которыми очень большое число исследователей пользуются как “черными ящиками”. Показано, что полуэмпирические и *ab initio* подходы и методы не являются взаимно исключаящими, но, наоборот дополняют друг друга и наиболее рациональный путь дальнейшего развития квантовой химии заключается в поиске “золотой середины”.

Целый ряд приемов квантовой химии сейчас благодаря появлению программ для ПК с очень удобным сервисом в смысле общения человека и компьютера стали общедоступными и широко применяются исследователями микромира при решении разнообразных проблем. В очень многих случаях, однако, пользователи не являются профессиональными теоретиками и поэтому подходят к ПК как к “черным ящикам”, выдающим некоторые нужные числа по заданной входной информации, и не задумываются о том, что лежит в основе методов, позволяющих эти числа получать.

Разнообразие применяемых методов (полуэмпирических MNDO, INDO, AM1 и др., *ab initio* с базами STO-3G, 3-21G, 6-21G, 4-31G и т.д.) при условии, что сам пользователь должен какой-то способ решения с самого начала указать, приводит к естественному вопросу, а нельзя ли все свести к какому-нибудь одному методу, чтобы вполне осуществилась мечта о том, что “коль работает программа – головы совсем не надо!” Если уж не сейчас, то в обозримом будущем? Исследователи отдают предпочтение тому или иному подходу, ориентируясь на мнение большинства, мнения редакций журналов, моду и другие факторы, к науке прямого отношения не имеющие.

В результате возникла вполне определенная опасность появления “шума” и “загрязнения научной среды”. Именно поэтому автор решил часть базовых проблем еще раз обсудить, помня, что существует “фанатическая вера в непогрешимость науки, и главным образом всего того, что пишут немцы” (А. Чехов), а сейчас американцы! Некоторые важные проблемы обсуждались автором и ранее [1–5]. Задача настоящей работы сделать некоторые уточнения, не касаясь многих других вопросов, также связанных с фундамен-

тальными принципами формирования теории строения и свойств молекул.

Как известно, становление квантовой теории началось с провозглашения Н. Бором двух своих знаменитых постулатов и первых правил квантования. Утверждение о дискретности состояний объектов микромира как фундаментального физического закона естественно стимулировало поиск адекватного математического оформления. Известно, что в типичных квантово-химических задачах дискретными свойствами обладают собственные числа матриц и решения дифференциальных уравнений в частных производных с граничными условиями. Неслучайным поэтому было почти одновременное появление двух вариантов квантовой теории: матричной (В. Гайзенберг) и дифференциальной (Э. Шредингер). По ряду причин (о некоторых из них см. ниже) второй подход оказался более востребованным, хотя невозможность прямого решения уравнения Шредингера для многоатомных молекул и, более того, бессмысленность постановки задачи о строении и свойствах сложных молекулярных объектов на такой основе [3, 4] привели к использованию опять-таки матриц, получающихся, правда, в результате решений дифференциальных уравнений методом Рунге [6].

Методологическая сторона общей теории, однако, не проста и далеко не всеми понимается. Обсудим это, ограничившись типичной для квантовой химии задачей о движении электронов в поле неподвижных ядер. Этот вопрос изложен во многих монографиях. Поэтому не будем останавливаться на соответствующих подходах и алгоритмах, но обратим внимание на важнейшие базовые положения, часто не обсуждаемые в литературе, но совершенно необходимые для понимания фи-



зики дела и правильного отношения к получаемой выходной цифровой информации.

Сначала немного об истории. Прорыв квантовых подходов в область сложных молекулярных объектов начался, как известно, с появления так называемых полуэмпирических методов. Это отвечало квантовой механике Гейзенберга. Затем, благодаря бурному развитию собственно вычислительных методов и математического оформления теории, все большую популярность начали приобретать основанные на механике Шредингера методы *ab initio* (с самого начала). Возникло убеждение, что полуэмпирические методы – это дань прошлому, а будущее за *ab initio* подходами. В прикладном отношении высокая сервисность современных программ создала, кроме того, впечатление простоты получения желаемого результата.

Чтобы были вполне ясны дальнейшие рассуждения, снова обратимся к истории. Прекрасная идея о представлении молекулярных орбиталей МО в форме линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), естественно, ставила и проблему выбора АО. На первый взгляд, все просто – в качестве АО следует брать водородоподобные функции (ВПФ). Но с самого начала было ясно, что претендующие на описание поведения электронов вблизи ядер АО, хотя и должны быть по целому ряду свойств близки к ВПФ, но заведомо не будут совпадать с ними.

Первый решительный шаг сделал Слэтер, предложивший свои функции. Затем последовали гауссовские орбитали. Тем самым был найден компромисс: атомный базис похож на водородоподобный и достаточно прост в вычислительном отношении. Возник, однако, и элемент эмпиризма, только уже на уровне параметров базисных АО. Обнаружилось, что при вычислении геометрии достаточно крупных молекул необходимо пользоваться одним базисом, дипольных моментов – другим, в ИК-спектроскопии умножить результат на 0,9, рассчитывать электронно-колебательные спектры с удовлетворительной точностью вообще нельзя и т.д. Возникает вопрос, какова должна быть стратегия дальнейшего развития исследований и что делать – сосредоточиться на поиске новых АО и совершенствовании математического аппарата и программ или развивать теорию “посредине” между двумя крайностями – “чистая полуэмпирика” или “с самого начала”.

На взгляд автора, ответ подсказывают идея дополненности Н. Бора и соответствующий принцип, вполне определенно указывающие на то, что именно “середина” и есть наиболее рациональное направление движения, если, конечно, ставить задачу создания таких базирующихся на квантовых понятиях подходов и методов, с помощью которых можно описать молекулы и их по-

ведение в самых разнообразных ситуациях и при различных постановках эксперимента с достаточно высокой достоверностью прогноза на хорошем количественном уровне.

Выше отмечалось, что квантовая задача может быть сформулирована как на матричном, так и на операторном языке. Выясним, в чем сходство и различие соответствующих формулировок. Напомним, что существуют два вида движений микрочастиц: финитные (квантованные) и инфинитные (неквантованные). В первом случае появляется дискретность (квантованность), а во втором – имеется возможность непрерывного изменения энергетического состояния. Нас будет интересовать лишь первый случай. Тогда можно воспользоваться свойством конечномерных матриц иметь дискретный набор собственных чисел и векторов.

Пусть мы имеем набор атомов и их энергетических состояний. Будем считать вначале, что атомы не взаимодействуют между собой. Тогда соответствующую энергетическую матрицу  $H^{(0)}$  можно записать в виде диагональной с элементами  $E_i$ , равными энергиям атомных состояний, которые учитываются при постановке задачи. Такая матрица  $H^{(0)}$  будет удовлетворять тождеству  $H^{(0)}I_i = E_i I_i$ , где  $I_i$  –  $i$ -й столбец единичной матрицы. Можно считать, что каждому энергетическому состоянию  $E_i$  отвечает собственный вектор  $I_i$ , целиком состоящий из нулей, за исключением  $i$ -го элемента, равного единице. Набор таких векторов составляет некоторый полный ортонормированный базис (обратим на это внимание!), с помощью которого можно решать более сложные задачи.

Перейдем теперь к взаимодействующим атомам. Формально такую задачу можно также записать как матричную, но с измененной матрицей  $H = H^{(0)} + \Delta H$ , где  $\Delta H$  – некоторое дополнительное матричное слагаемое такое, что вся матрица  $H$  остается симметричной. В случае стационарной задачи  $\Delta H = \text{const}$ . Если при изменении взаимного расположения атомов их взаимодействия будут меняться, то следует положить, что все элементы матрицы  $\Delta H$  должны зависеть от внутренних относительных координат ядер  $Q$ . Здесь  $Q$  – совокупность всех таких координат.

Поскольку хорошо известным экспериментальным фактом является не слишком сильное изменение состояний атомов при их объединении в молекулу, то, опираясь на тождество  $H^{(0)}I_i = E_i I_i$ , примем, что дискретные энергетические состояния молекулы описываются матричными уравнениями:

$$(H^{(0)} + \Delta H)l_k = H' l_k = E'_k l_k; \quad k = 1, 2, 3 \dots N.$$

Очевидно, что  $l_k$  уже не есть столбец единичной матрицы. Учтем далее, что любой собственный

вектор  $l_k$  может быть точно представлен линейной комбинацией базисных векторов матрицы  $I$ , т.е.

$$l_k = \sum_i c_i^{(k)} I_i.$$

Здесь  $c_i^{(k)}$  – подлежащие определению действительные коэффициенты. Умножим уравнение

$$(H^{(0)} + \Delta H)l_k = E_k' l_k$$

слева на транспонированный вектор  $\tilde{l}_k$ . Получим

$$\tilde{l}_k (H^{(0)} + \Delta H)l_k = E_k' \tilde{l}_k l_k.$$

Произведение  $\tilde{l}_k l_k = \sum_m l_{km}^2$ , где  $m$  – индекс элемента в столбце  $l_k$ . Потребуем, чтобы векторы состояний  $l_k$  были нормированными, т.е.  $\sum_m l_{km}^2 = 1$ .

Переходя к представлению

$$l_k = \sum_i c_i^{(k)} I_i,$$

найдем, во-первых, что

$$\tilde{l}_k l_k = \sum_i c_i^{(k)^2} = 1,$$

а, во-вторых, что

$$\sum_{i,l} c_i^{(k)} c_j^{(k)} [\tilde{I}_i (H^{(0)} + \Delta H) I_j] = \sum_{i,j} c_i^{(k)} c_j^{(k)} h_{ij}' = E_k'.$$

Матричный элемент  $h_{ij}'$  есть просто  $ij$ -й элемент матрицы  $(H^{(0)} + \Delta H) = H'$ . В матричном виде для всех  $k$  последнее выражение запишется так:

$$\tilde{C}^{(k)} H' C^{(k)} = E_k',$$

что является следствием соотношения  $H' C^{(k)} = E_k' C^{(k)}$  при условии нормировки

$$\sum_i c_i^{(k)^2} = \tilde{C}^{(k)} C^{(k)} = 1.$$

Решение матричной задачи  $H' C^{(k)} = E_k' C^{(k)}$  для всех индексов  $k$  равносильно диагонализации симметричной матрицы  $H'$  с общим преобразованием  $\tilde{C} H' C = E'$ . Здесь  $C$  – ортогональная матрица, столбцы которой равны  $C^{(k)}$ ;  $E'$  – диагональная матрица, элементы которой  $E_k'$  принимаются в качестве стационарных уровней энергии уже молекулярной системы.

Заметим, что мы нигде не делали никаких допущений, кроме того, что матрица  $H'$  принимается конечной. В принципе она может иметь очень большой порядок, в пределе бесконечный с очень

близкими (экспериментально не различимыми) значениями уровней энергии. Таким образом, поставленная задача решается совершенно точно. При этом мы использовали только два совершенно естественных положения: 1) при объединении атомов в молекулу свойства атомов не очень сильно меняются, 2) появляются взаимодействия между ними. Какие учитывать исходные атомные состояния и как при этом выбирать матрицу  $\Delta H$  – это уже вопрос дальнейших модельных допущений. Только в их выборе и состоит различие между методом Хюккеля и любым другим полуэмпирическим.

Возникает, однако, одна фатальная трудность: как найти численные значения элементов  $h_{ij}'$ , которые необходимы, чтобы ответ получился также численным? Оказывается, что, если с самого начала ограничиться матричным языком, то эту фатальную трудность преодолеть невозможно, если только не строить всю теорию как чисто эмпирическую и опирающуюся на решение большого числа разнородных обратных задач. Вот здесь на помощь и приходит операторная формулировка.

Исходным уравнением является уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi_k = E_k \Psi_k \quad \text{или} \quad \int \Psi_k \hat{H} \Psi_k dV = E_k.$$

Его решение можно приближенно найти методом Ритца, представляя  $\Psi$  в виде линейной комбинации базисных функций  $\phi_i$ , т.е.  $\Psi = \sum_i c_i \phi_i$ . Считаем все функции действительными. Отсюда сразу находим

$$\sum_{i,j} c_i^{(k)} c_j^{(k)} h_{ij} = \tilde{C}^{(k)} H C^{(k)} = E_k.$$

Получится полная аналогия с матричным подходом. Здесь  $H$  – симметричная матрица с элементами

$$h_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j dV.$$

Они имеют ясный математический и физический смысл. Второе, конечно, в том случае, если простой физический смысл имеют функции  $\phi_i$ . В свое время метод теории резонанса Полинга потому и не получил развития, что функции  $\phi_i$  были “неудобными”. Чтобы вычислить матричные элементы, необходимо, во-первых, задать функции  $\phi_i$ , а, во-вторых, оператор  $\hat{H}$ . При этом как оператор  $\hat{H}$ , так и базисные функции могут быть только приближенными, и за возможность вычислять матричные элементы приходится расплачиваться приближением лишь кулоновских взаимодействий, использованием в исходном наборе базисных функций также приближенных атомных орбиталей, что заставляет выполнять дополнительную операцию ортогонализации, заменять

уравнение Шредингера уравнением Хартри–Фока. Последнее является промежуточным этапом и ведет к громоздким процедурам самосогласования и (при переходе снова к уравнению Шредингера) наложения конфигураций.

Эти трудности разными способами, часто с новыми приближениями, преодолеваются, и численные значения  $h_{ij}$  находятся. В результате возникает, особенно при так называемых *ab initio* подходах, определенность в математической постановке задачи, что является очень привлекательным и придает всей процедуре физическую ясность и прозрачность.

Тем не менее, разного рода допущения, достаточно многочисленные, приводят к тому, что теоретические результаты нередко весьма существенно отличаются от экспериментальных. С этим надо либо мириться и учитывать при решении выдвигаемых практикой проблем, либо воспользоваться процедурой коррекции элементов  $h_{ij}$  уже после численной оценки их при операторном дифференциальном формализме. Коррекция эта может быть выполнена двумя способами: вариацией параметров АО или простыми аддитивными поправками сразу элементов  $h_{ij}$ .

Нетрудно сообразить, что и в том, и в другом случаях задача все равно приводится к обратной, опирающейся на конкретный эксперимент (чаще всего геометрический) и, тем самым, “привязанной” к нему. При этом подбор АО, если только они не меняются достаточно мало, требует решения нелинейных задач, что резко усложняет проблему и является одной из причин ограниченного использования метода обратных задач в традиционной *ab initio* квантовой химии.

Появляются, следовательно, две крайности: либо формулировка задачи сразу на матричном языке с минимумом допущений, но с полной опорой на эксперимент и обратные задачи, либо использование механики Шредингера с неизбежным большим числом допущений, но зато с заметной опорой на эксперимент.

Не следует забывать и принципиальное влияние на окончательный результат структуры самих моделей явлений. Это влияние устранить нельзя, так как хорошо известно, что математика, подобно мельничному жернову, перемалывает лишь то, что под него засыпано. Отмеченное проявляется в том, что, например, базис АО, вполне пригодный для анализа геометрии, совершенно не годится для вычисления параметров электронных спектров. На типичность такой ситуации и появления двойственности как характерной особенности в процессе любого исследования и любой попытки формализовать и обобщить факты с целью развития средств научного прогноза и обратил внимание Н. Бор, назвав это дополнительностью.

В данном случае дополнительность выражается в том, что чрезмерное уклонение в сторону чисто матричного подхода неизбежно приводит к полному эмпиризму и к потере физической ясности, а излишнее смещение в сторону операторного подхода и попытки решать все проблемы лишь математическими средствами часто влекут за собой значительные расхождения с экспериментом и снижение прогностической ценности науки. Истина в середине.

Н. Бор, который и ввел в науку понятие “дополнительности” [7, 8], сразу же отметил, что важность соответствующего принципа не ограничивается только соотношением возможности одновременного измерения импульса и координаты квантовой частицы, а имеет фундаментальное значение прежде всего для всего процесса познания окружающего мира. Это и отражается, если так можно сказать, в архитектуре и взаимосвязи различных частей любой физической или химической теории, претендующей на описание достаточно сложных объектов и на прогноз их поведения. Напомним, что Н. Бор писал: “...идея дополнительности способна охарактеризовать существенную ситуацию, которая имеет далеко идущую аналогию с общими трудностями образования человеческих понятий, возникающими из разделения субъекта и объекта”. Дополнительность связана с “разграничением объекта и средств наблюдения, свойственным самой идеи наблюдения.” Прочитируем еще одно высказывание Н. Бора: “...мы должны быть готовы к тому, что всестороннее освещение одного и того же предмета может потребовать различных точек зрения, препятствующих однозначному описанию”.

Отсюда следует, что построить практически полезную квантовую теорию для большей совокупности молекулярных явлений в сложных системах и создать методы вычисления, вообще лишенные элементов эмпиризма, в принципе невозможно. Никакие суперкомпьютеры и математические ухищрения ничего не дадут. Весь накопленный опыт развития квантовой химии и теории спектров подтверждает этот взгляд. Как уже отмечалось, параметризованные, как правило, на основе сравнения экспериментальных и теоретических геометрических характеристик молекул *ab initio* методы достаточно хорошо справляются с решением структурных задач, но начинают “буксовать” уже при расчете частот колебаний, где приходится пользоваться дополнительной эмпирической коррекцией, еще хуже срабатывают при вычислении абсолютных интенсивностей в ИК-спектрах и уж совсем непригодны для вычисления электронно-колебательных спектров. Приходится двигаться в сторону чисто “матричного” подхода и идеологии “черных ящиков”, неизбежно теряя при этом в “ясности”, и подбирать параметры полуэмпирических методов средствами ре-

шения обратных задач для обслуживания одного класса явлений.

Среди различных чисел, отвечающих, например, длинам связей или валентным углам, при использовании разных базисов АО не следует искать более или менее точные. Существующий разброс указывает на размеры той области в пространстве соответствующих величин, который устанавливает некоторый предел познания объекта. Наиболее строгий научный результат следовало бы получать после обработки полученных при разных расчетах одной и той же величины численных данных одним из так называемых компьютерно ориентированных статистических методов, например, методом бутстрепа [9]. В результате можно найти не только наиболее достоверный ответ, но и степень его неопределенности. К сожалению, этого никто не делает.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ НШ-1186.2003.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32087а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Физическая химия, современные проблемы. М.: Наука, 1987. С. 211–262.
2. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 4. С. 123.
3. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. Основы физики, изд. 2-ое. М.: Наука, 1995. С. 504–537.
4. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. Гл. 1.
5. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарика, 1999. Гл. 2.
6. Михлин С.Г. Прямые методы в математической физике, изд. 2-ое. М.: Наука, 1970.
7. Бор Н. Избранные научные труды. М.: Наука, 1971. Т. 2.
8. Бор Н. Атомная физика и человеческое познание. М.: Наука, 1961.
9. Дианонис П., Эфрон Б. // В мире науки. 1983. Вып. 7. С. 60.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.193+539.194:547.298.1

**РАВНОВЕСНЫЕ КОНФОРМАЦИИ  
И СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ФОРМАМИДА,  
КАРБАМОИЛХЛОРИДА И ИХ N,N-ДИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ**

© 2005 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: nifest@classic.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.06.2004 г.

Методами RHF и MP2(full) в базисах 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311G(3df,2p) рассчитаны равновесная геометрия, а также энергетические и структурные изменения, сопровождающие веерно-инверсионное движение в аминном фрагменте и внутреннее вращение для молекул H<sub>2</sub>NCHO, H<sub>2</sub>NCCIO, Me<sub>2</sub>NCHO и Me<sub>2</sub>NCCIO (I–IV). При учете электронной корреляции методом MP2(full) только использование базисного набора 6-311G(3df,2p) привело к плоской конфигурации заместителей у аминного азота в I–IV (равновесная симметрия C<sub>s</sub>). Равновесные конформации метилзамещенных амидов III и IV различны за счет ориентации *транс*-расположенной к связи C=O метильной группы, что, по-видимому, определяется стерическими взаимодействиями. В полученных для молекул I и IV в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p) одномерных потенциальных кривых веерно-инверсионного колебания аминогруппы суммарный вклад кватерной и последующих компонент заметно больше гармонической составляющей. Сопоставление формы кривых показывает, что амплитуда движения ядер в молекуле IV заметно уменьшается по сравнению с молекулой I, хотя характер движения большой амплитуды у этого колебания сохраняется.

Экспериментальное изучение характеристик поверхности потенциальной энергии молекулы формамида H<sub>2</sub>NCHO (I) не дало пока недвусмысленного ответа на основной вопрос, является ли молекула плоской в равновесной конформации [1] (табл. 1). При этом не вызывает сомнений, что альтернативой может быть лишь структура, характеризующаяся очень низким барьером инверсии аминогруппы при пологом потенциале. Проблематичность интерпретации данных микроволновой спектроскопии [2–4], длинноволновой ИК-спектроскопии [5–9] и газовой электронографии [10] определяется сложностью адекватного учета движений большой амплитуды, прежде всего, по веерно-инверсионной и торсионной координатам, а также их взаимодействий между собой и с другими координатами в процессе этих движений. По той же причине сохраняются сомнения в результатах анализа данных газовой электронографии для ряда других простейших амидов, для которых предлагалась неплоская конформация либо аминогруппы, либо молекулы в целом (см., например, [11–13], табл. 2).

В связи с этим при исследованиях амидов возникает острая потребность в надежных оценках параметров структуры и внутримолекулярных движений квантово-химическими расчетами, результаты которых, однако, очень чувствительны к использованному приближению. В случае молекулы I расчеты методом Хартри-Фока с базисными наборами от 6-31G(d) до cc-pVTZ, включаю-

щего поляризационные *f*-, *d*- и *p*-функции, дают плоскую равновесную конформацию с симметрией C<sub>s</sub> [1]. При учете электронной корреляции в приближениях от MP2(full) до CCSD(T) только использование базисов, содержащих *f*-функции, приводит к симметрии C<sub>s</sub>, причем повышение уровня учета электронной корреляции при неизменном базисном наборе усиливает тенденцию к пирамидальности аминного фрагмента [1]. Можно полагать, что для правильной оценки рассматриваемых структурных характеристик квантово-химическим расчетом каждый уровень учета корреляции необходимо сочетать с соответствующим ему по полноте базисным набором [14].

В настоящей работе методами RHF и MP2(full) в базисах 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311G(3df,2p) рассчитаны равновесная геометрия, а также энергетические и структурные изменения, сопровождающие веерно-инверсионное движение в аминном фрагменте и внутреннее вращение для молекулы I и трех ее производных, карбамоилхлорида H<sub>2</sub>NCCIO (II), N,N-диметилформамида Me<sub>2</sub>NCHO (III) и N,N-диметилкарбамоилхлорида Me<sub>2</sub>NCCIO (IV). Целью работы является расширение круга простейших амидов как объектов “расчетного эксперимента” и анализ структурных закономерностей по квантово-химическим данным, полученным на сопоставимой основе. Как видно из табл. 1, геометрические параметры молекулы I, рассчитанные в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p), в пределах обычной точ-

**Таблица 1.** Результаты квантово-химических (КХ) расчетов равновесной конформации молекул  $\text{H}_2\text{NCHO}$  и  $\text{H}_2\text{NCCIO}$  в сопоставлении с литературными данными методов микроволновой (МВ) и ИК-спектроскопии и газовой электронографии (ГЭ) для  $\text{H}_2\text{NCHO}$  (длина связей в Å, углы в град)

Параметр	$\text{H}_2\text{NCHO}$							$\text{H}_2\text{NCCIO}$		
	Расчет MP2(full), $r_e$			Эксперимент ( $C_s$ )				Расчет MP2(full), $r_e$		
	A ( $C_1$ )	B ( $C_1$ )	C ( $C_s$ )	МВ, $r_s$ [4]	МВ + ИК + + КХ, LAM [8]	МВ + ИК + + КХ, LAM [9]	МВ + ГЭ, $r_g$ [10]	A ( $C_1$ )	B ( $C_1$ )	C ( $C_s$ )
NC	1.367	1.367	1.353	1.352(12)	1.356(2)	1.358(3)	1.368(3)	1.355	1.359	1.343
NH( <i>t</i> )	1.005	1.007	1.001	1.002(3)	1.000	1.004	1.027(6)	1.004	1.006	1.001
NH( <i>c</i> )	1.008	1.009	1.004	1.002(3)	1.001	1.007		1.007	1.009	1.003
C=O	1.213	1.216	1.210	1.219(12)	1.22*	1.214	1.212(3)	1.194	1.197	1.191
CH (CCI)	1.106	1.104	1.100	1.098(10)	1.098*	1.106*	1.125(12)	1.796	1.783	1.780
CNH( <i>t</i> )	119.6	119.4	121.3	120.0(5)	121.4(5)	121.4(6)	119.7(10)	120.6	119.6	121.5
CNH( <i>c</i> )	117.2	117.6	119.2	118.5(5)	118.8(14)	119.4(16)	118.7(10)	116.5	116.0	117.9
H( <i>c</i> )NH( <i>t</i> )	118.0	118.0	119.5	121.6(3)	119.9	119.2	121.6	119.3	118.5	120.6
$\beta_{\text{Amino}}$	22.7	22.2	0.0	0.0*	0.0	0.0	0.0*	19.0	24.2	0.0
NCO	125.0	124.8	124.8	124.7(3)	124.5(1)	124.6(1)	125.0(4)	127.7	127.1	127.5
NCH (NCCI)	111.9	112.4	112.4	112.7(20)	113.0	112.2	112.7*	110.2	110.9	110.5
HCO (CICO)	123.1	122.8	122.8	122.5(2)	122.5*	123.2	122.3	122.1	121.9	122.0

Обозначения: (*c*) – *цис*- и (*t*) – *транс*-расположение связи NH ( $\text{NC}_{\text{Me}}$ ) по отношению к связи C=O; A, B, C обозначают базисы, соответственно, 6-311G(*d,p*), 6-311++G(*d,p*), 6-311G(3*df*,2*p*); LAM – модель анализа, учитывающая движения большой амплитуды; звездочкой отмечены фиксированные значения;  $\beta_{\text{Amino}}$  – угол между связью  $\text{NC}_{\text{Ac}}$  и ее проекцией на плоскость HNH ( $\text{C}_{\text{Me}}\text{NC}_{\text{Me}}$ ).

ности опыта (до 0.005 Å для связей и до 0.5 град. для валентных углов) согласуются с результатами анализа спектроскопических данных, учитывающего движения большой амплитуды [9]. Следует отметить, что различие результатов нашего расчета и расчета более высокого уровня CCSD(T)/cc-pVTZ [1] существенно меньше. Это дает основание обсуждать рассчитанные в том же приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) изменения параметров в ряду соединений I–IV подобно экспериментальным данным. Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian 98 [15] в Будапештском техническом университете (Венгрия).

### ПЛОСКАЯ КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОСТОВА

При учете электронной корреляции методом MP2(full) для молекул II–IV, как и в случае I, использование базисного набора 6-311G(3*df*,2*p*) привело к плоской конфигурации заместителей у аминного азота при равновесной симметрии  $C_s$  (табл. 1 и 2). Расчеты с базисами без *f*-функций могут исказить равновесную симметрию до  $C_1$  за счет отклонения от плоской структуры, вследствие чего, согласно нашим данным для молекулы I [14], оказывается значительно завышенной оценка гармонической частоты веерно-инверсионного

колебания в аминном фрагменте. В приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) эта оценка на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  меньше фундаментальной частоты ( $289 \text{ см}^{-1}$  [9]), что отвечает по знаку и величине теоретическому значению ангармонического вклада [16].

Как следует из квантово-химических расчетов равновесных  $C_s$ -структур I–IV (табл. 1 и 2), с появлением метильных заместителей у атома N обе связи пептидного фрагмента с участием ацильного ( $\text{Ac}$ ) углерода  $\text{NC}_{\text{Ac}}$  и C=O удлиняются очень слабо, практически в вышеупомянутом узком интервале обычной точности опыта (несколько больше удлинение связи C=O в молекуле IV по сравнению с II). Замещение ацильного атома H хлором (молекулы II и IV) приводит к заметному укорочению этих связей (на 0.01–0.02 Å), а угол NCO становится на 2–3 град больше. Все это плохо согласуется с полученными ранее без учета движений большой амплитуды результатами электронографического анализа [10, 11] (в случае молекулы II эксперимент отсутствует). Симбатные изменения длин связей  $\text{NC}_{\text{Ac}}$  и C=O нельзя объяснить ни в рамках классической модели амидного резонанса по Полингу [17], ни исходя из схемы, предложенной Вайбергом и Лайдигом [18] (соответственно, A и B, рис. 1). В отличие от модели Полинга последняя предполагает, что длина связи C=O в амидах меняется незначительно из-за слабого учас-

тия атома O во внутримолекулярных электронных взаимодействиях (перенос заряда происходит между ацильным углеродом и азотом), а укорочение связи NC<sub>Ac</sub> в плоской равновесной форме объясняет изменениями гибридизации и усилением ионного характера.

Изменения валентных углов в плоских ацильных фрагментах с появлением метильных заместителей у атома N можно объяснить возникающими стерическими взаимодействиями. В молекуле **III** взаимодействие связи C=O с *цис*-расположенной по отношению к ней метильной группой отклоняет на ~1 град формильный фрагмент как целое (т.е. без изменения валентного угла NCO). В молекуле **IV** превалирует взаимодействие *транс*-метильной группы со связью CCl, причем последняя отклоняется на ~2 град по сравнению с **II** (угол NCO не изменяется), а группа NMe<sub>2</sub> как целое отклоняется в противоположном направлении на 2.5 град по сравнению с **III** (без изменения угла C<sub>Me</sub>(*цис*)NC<sub>Me</sub>(*транс*)). Однако удлинение в **IV** обеих связей NC<sub>Me</sub> более чем на 0.01 Å трудно объяснить только стерическими причинами. Длина связей C<sub>Ac</sub>H, C<sub>Ac</sub>Cl и NH в равновесных C<sub>s</sub>-структурах **I–IV** сохраняется неизменной.

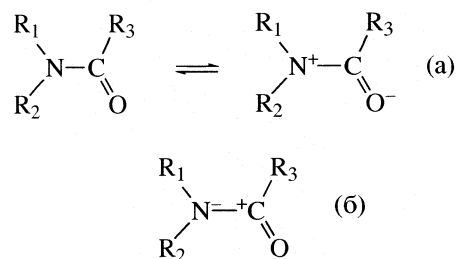


Рис. 1. Классическая модель амидного резонанса по Полингу (а) и модель взаимодействия между аминной и карбонильной группами по Вайбергу и Лайдигу (б).

### РАВНОВЕСНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И БАРЬЕР ВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

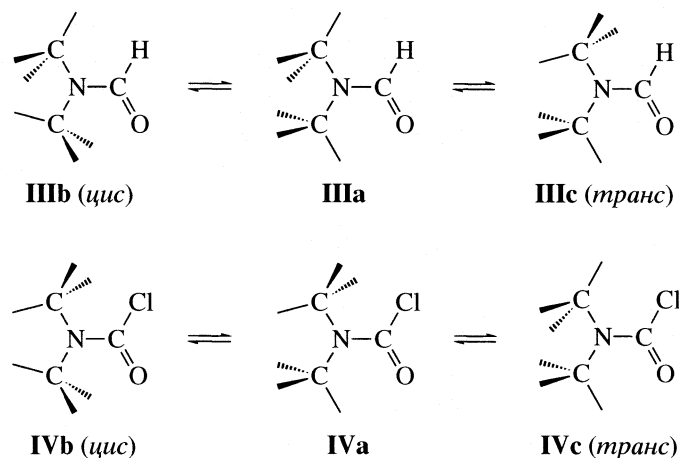
Равновесные конформации изученных нами метилзамещенных амидов (**IIIa** и **IVa**, рис. 2) различны за счет ориентации *транс*-расположенной метильной группы, соответственно, в затененной и шахматной формах по отношению к амидной связи NC<sub>Ac</sub> (а следовательно и к C<sub>Ac</sub>H или C<sub>Ac</sub>Cl). Стерические взаимодействия со связью CCl, по-видимому, определяют выгодность шахматной ориентации этой группы в **IVa**. Согласно данным микроволновой спектроскопии для молекулы **III** [19], барьеры внутреннего вращения ее

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов равновесной конформации молекул Me<sub>2</sub>NCHO и Me<sub>2</sub>NCClO в сопоставлении с литературными данными метода газовой электронографии (ГЭ) (длина связей в Å, углы в град)

Параметр	Me <sub>2</sub> NCHO				Me <sub>2</sub> NCClO				
	Расчет MP2(full), r <sub>e</sub>			Эксперимент ГЭ r <sub>g</sub> (C <sub>1</sub> ) [11]	Расчет MP2(full), r <sub>e</sub>			Эксперимент ГЭ	
	A (C <sub>s</sub> )	B (C <sub>1</sub> )	C (C <sub>s</sub> )		A (C <sub>1</sub> )	B (C <sub>1</sub> )	C (C <sub>s</sub> )	r <sub>a</sub> (C <sub>1</sub> ) <sup>a</sup> [12]	r <sub>g</sub> (C <sub>1</sub> ) [13]
NC <sub>Ac</sub>	1.364	1.364	1.356	1.391(7)	1.355	1.358	1.345	1.362(10)	1.365(3)
NC <sub>Me</sub> ( <i>t</i> )	1.444	1.447	1.437	1.453(4)	1.457	1.459	1.450	1.478(5)	1.464(6)
NC <sub>Me</sub> ( <i>c</i> )	1.447	1.450	1.440		1.459	1.461	1.450		1.461(6)
C=O	1.218	1.222	1.214	1.224(3)	1.201	1.205	1.198	1.231(7)	1.202(3)
C <sub>Ac</sub> H (C <sub>Ac</sub> Cl)	1.106	1.105	1.101	1.112(3) <sup>b</sup>	1.796	1.788	1.781	1.773(6)	1.789(4)
C <sub>Ac</sub> NC <sub>Me</sub> ( <i>t</i> )	121.9	121.4	121.9	121.4(4)	124.1	123.5	124.5	119(2)	124.8(4)
C <sub>Ac</sub> NC <sub>Me</sub> ( <i>c</i> )	120.2	120.1	120.1	120.1(3)	116.7	116.0	117.6		116.0(4)
C <sub>Me</sub> ( <i>c</i> )NC <sub>Me</sub> ( <i>t</i> )	117.9	117.5	118.0	113.1(5)	117.2	116.7	117.9	123(5)	116.2(3)
β <sub>Amino</sub>	0.0	9.4	0.0	21.9	13.7	18.9	0.0	0.0	16.7
NC <sub>Ac</sub> O	125.7	125.6	125.5	122.6(6)	127.4	126.8	127.5	126(2)	126.5(2)
NC <sub>Ac</sub> H (NC <sub>Ac</sub> Cl)	111.3	111.8	111.8	116.6(28)	112.5	113.1	112.4	117(1)	113.9(3)
HC <sub>Ac</sub> O (ClC <sub>Ac</sub> O)	123.0	122.6	122.7	120.8	120.1	120.0	120.1	117	119.6

<sup>a</sup> Двугранный угол C<sub>Me</sub>NC<sub>Me</sub>/ClC<sub>Ac</sub>O равен 26(4) град.

<sup>b</sup> Среднее значение, остальные обозначения см. табл. 1.



**Рис. 2.** Равновесные конформации (**IIIa** и **IVa**) и переходные состояния внутреннего вращения *цис*- и *транс*-метильных групп для молекул  $\text{Me}_2\text{NCHO}$  и  $\text{Me}_2\text{NCClO}$ .

неэквивалентных метильных групп различны (1.04 и 2.20 ккал/моль для *цис*- и *транс*- метильных групп, переходные состояния **IIIb** и **IIIc**, рис. 2). С этими данными согласуются результаты расчетов в приближениях  $\text{MP2}(\text{fc})/6\text{-}311+\text{G}(\text{d},\text{p})$  (0.77 и 2.22 ккал/моль [20]) и  $\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(\text{d},\text{p})$  (1.06 и 2.11 ккал/моль [21]). Наши оценки в приближении  $\text{RHF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$  свидетельствуют о понижении барьеров вращения метильных групп в молекуле **IV**, которые с учетом разности энергий нулевых колебаний (от  $-0.02$  до  $-0.11$  ккал/моль) составили всего 0.42 и 0.14 ккал/моль, соответственно, для *цис*- и *транс*-метильных групп (**IVb** и **IVc**, рис. 2), т.е. значительно меньше средней тепловой энергии  $RT$  при комнатной температуре. Снижение барьеров коррелирует с уже отмеченным удлинением связей  $\text{NC}_{\text{Me}}$  и объясняет легкость изменения ориентации метильных групп в связи со стерическими требованиями.

### ВЕЕРНО-ИНВЕРСИОННОЕ КОЛЕБАНИЕ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ

При экспериментальном изучении веерно-инверсионного колебания в аминной группе молекулы **I** потребовались достаточно подробные данные ИК- и микроволновых спектров [4–9]. Однако для других простейших амидов подобная информация отсутствует или гораздо более ограничена. В этом еще одна причина (помимо трудностей интерпретации экспериментальных данных) желательности квантово-химических расчетов. На рис. 3 и 4 показаны полученные нами в приближении  $\text{MP2}(\text{full})/6\text{-}311\text{G}(3\text{df},2\text{p})$  потенциальные функции этого колебания  $V(x)$  для молекул **I** и **IV**, а также распределение низших уровней энергии и изменения геометрических параметров при пирамидализации аминной группы. Потенциальные кривые  $V(x)$  построены по значениям полной энергии при оп-

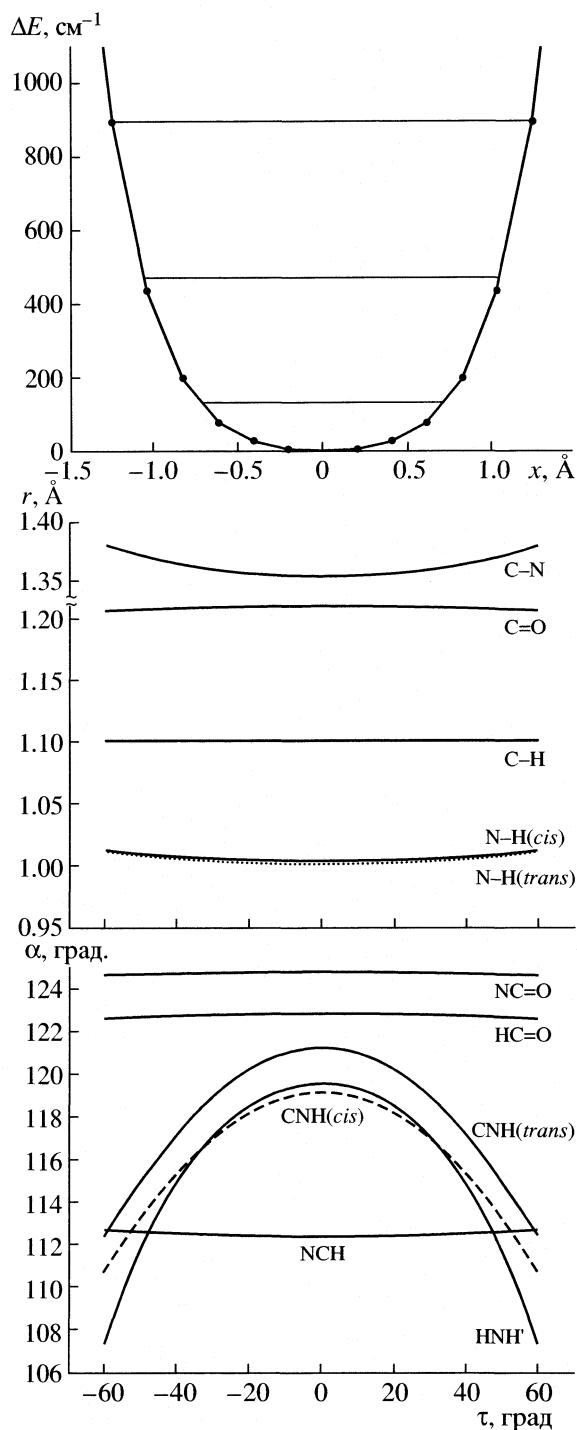
тимизации геометрии для восьми точек  $x$  (координата инверсии  $x = r(\text{NC}_{\text{Ac}})\beta_{\text{Amino}}$ , где  $\beta_{\text{Amino}}$  – угол в радианах между связью  $\text{NC}_{\text{Ac}}$  и ее проекцией на плоскость  $\text{HNN}$  или  $\text{C}_{\text{Me}}\text{NC}_{\text{Me}}$  [22]). В случае **I** кривая  $V(x)$  представлена отрезком степенного ряда  $V(x) = V_2x^2 + V_4x^4 + V_6x^6$ , а в случае **IV** – его комбинацией с функцией Гаусса

$$V(x) = V_2x^2 + V_4x^4 + V_6x^6 + B\exp(-\gamma x^2).$$

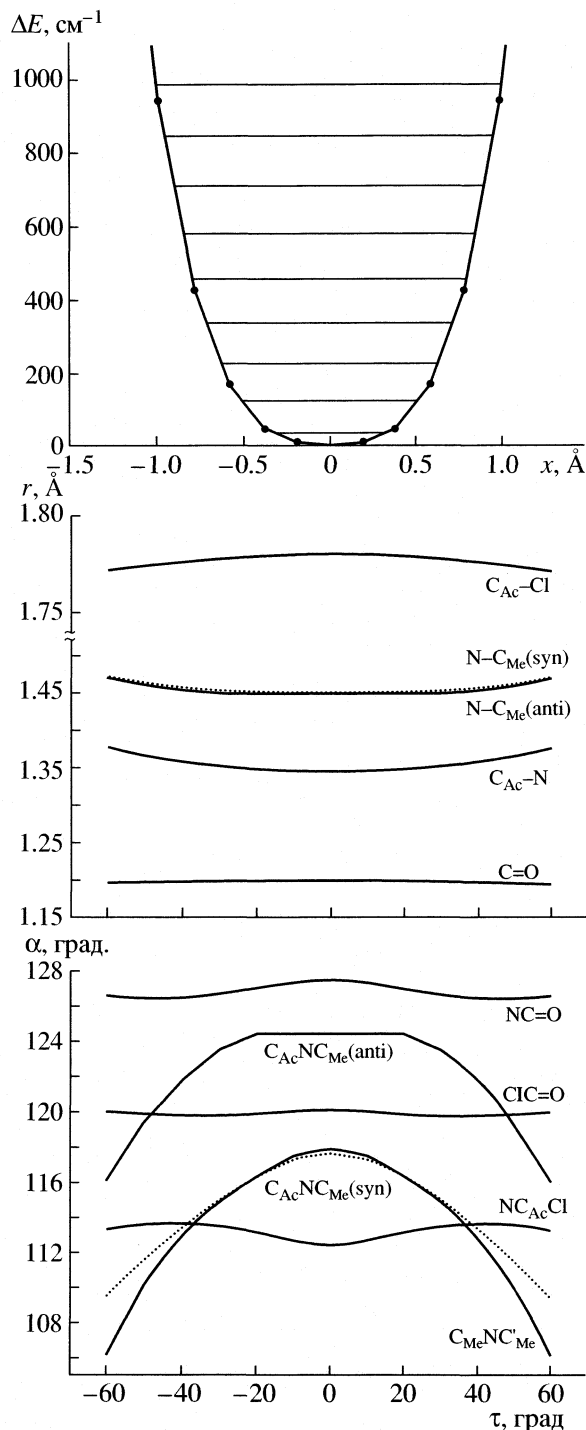
Найденные с помощью МНК коэффициенты разложения функций  $V(x)$  и кинетических параметров  $g_{44}(x)$  [23], рассчитанных по квантово-химическим структурным данным, приведены в табл. 3. Уровни энергии и частоты переходов (табл. 4) получены решением прямой одномерной задачи для нежесткой модели [24]. При этом благодаря оптимизации геометрии для каждой из точек  $x$  одномерная задача частично учитывает взаимодействие движения большой амплитуды по координате  $x$  с движениями по другим координатам. Сопоставление формы потенциальных кривых на рис. 3 и 4 показывает, что амплитуда движения ядер при веерно-инверсионном колебании аминной группы в молекуле **IV** заметно уменьшается по сравнению с молекулой **I**, хотя характер движения большой амплитуды у этого колебания сохраняется.

В рассчитанных для молекул **I** и **IV** ангармонических потенциалах веерно-инверсионного колебания аминной группы в молекулах **I** и **IV** суммарный вклад кватертичной и последующих компонент заметно больше гармонической составляющей (табл. 3). В связи с этим полученные для них частоты перехода  $0 \rightarrow 1$  (табл. 4) должны быть значительно выше квантово-химических оценок в традиционном гармоническом приближении. Как уже отмечалось, недооценка гармоническим приближением фундаментальной частоты этого колебания в спектре **I** может достигать  $80\text{--}100\text{ см}^{-1}$  [16], что согласуется с результатами наших расче-





**Рис. 3.** Потенциальная функция инверсии  $V(x)$  для молекулы  $H_2NCHO$ , рассчитанная в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p), распределение низших энергетических уровней и зависимость геометрических параметров (межъядерное расстояние  $r$  и валентный угол  $\alpha$ ) от двугранного угла ( $\tau$ ) между плоскостями  $C_{Ac}NH$ (транс к  $C=O$ ) и  $C_{Ac}NH'$ (цис к  $C=O$ ).



**Рис. 4.** Потенциальная функция инверсии  $V(x)$  для молекулы  $Me_2NCClO$ , рассчитанная в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p), распределение низших энергетических уровней и зависимость геометрических параметров ( $r$ ,  $\alpha$ ) от двугранного угла ( $\tau$ ) между плоскостями  $C_{Ac}NC_{Me}$ (транс к  $C=O$ ) и  $C_{Ac}NC'_{Me}$ (цис к  $C=O$ ).

тов методами RHF и MP2(full) с базисным набором 6-311G(3df,2p) [14]. Выход за рамки гармонического приближения с использованием одномер-

ной модели завышает частоту перехода  $0 \rightarrow 1$  в случае молекулы **I** менее, чем на  $50\text{ см}^{-1}$  (табл. 4), что с учетом приближенности модели позволяет

**Таблица 3.** Коэффициенты разложения в степенной ряд функции  $g_{44}(x)$  (а.е.м.)<sup>-1</sup>, а также представление потенциальной функции  $V(x)$  (см<sup>-1</sup>) в виде степенного ряда и комбинации степенного ряда с функцией Гаусса в случае веерно-инверсионного движения в аминном фрагменте молекул H<sub>2</sub>NCHO и Me<sub>2</sub>NCCIO

$g_{44}(x)$	H <sub>2</sub> NCHO	Me <sub>2</sub> NCCIO	$V(x)$	H <sub>2</sub> NCHO	Me <sub>2</sub> NCCIO
$A_0$	4.46087(5)	0.2664(5)	$V_2$	127.9(35)	231.4
$A_2$	-1.0085(4)	-0.112(3)	$V_4$	179.8(69)	792.5
$A_4$	0.0979(6)	0.040(4)	$V_6$	69.6(31)	-48.0
$A_6$	-0.0111(3)	-0.007(1)	$B$	-	0.345
			$\gamma$	-	-3.395
$\sigma$	0.00006	0.0007	$\sigma$	0.62	1.80

Примечание. Коэффициенты получены с использованием результатов расчетов в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p); в скобках приведены погрешности расчета (соответствуют последним значащим цифрам),  $\sigma$  – стандартное отклонение МНК при аппроксимации функции.

**Таблица 4.** Низшие уровни энергии ( $E$ ) и частоты переходов ( $\nu$ ) для веерно-инверсионного движения в аминном фрагменте молекул H<sub>2</sub>NCHO и Me<sub>2</sub>NCCIO, полученные с использованием результатов расчетов в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p)

Уровень	$E$ , см <sup>-1</sup>		Переход	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		
	H <sub>2</sub> NCHO	Me <sub>2</sub> NCCIO		H <sub>2</sub> NCHO		Me <sub>2</sub> NCCIO
				Расчет	ИК-спектр [9]	
0	133.6	38.4				
1	470.7	126.1	0 → 1	337.2	289.0	87.7
2	894.1	228.3	0 → 2	760.5	657.6	189.9
3	1375.9	340.0	0 → 3	1242.3	1054.7	301.6
4	1903.6	459.0	1 → 2	423.4	368.6	102.2
5	...	584.1	1 → 3	905.2	764.9	213.9
6	...	714.3	2 → 3	481.8	401.0	111.7
7	...	848.9	2 → 4	1009.5	(817)	230.7
8	...	987.6				

считать достигнутое согласие с экспериментом удовлетворительным. Расхождения возрастают по мере увеличения квантовых чисел участвующих в переходе уровней. Поскольку веерно-инверсионное колебание аминной группы, как будет рассмотрено ниже, смешано с торсионными колебаниями, более правильное описание внутримолекулярной динамики возможно в рамках многомерной инверсионно-торсионной модели.

#### БАРЬЕР ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ВОКРУГ СВЯЗИ NC<sub>Ac</sub>

Влияние расширения базисного набора и повышения уровня учета электронной корреляции при расчетах барьеров внутреннего вращения вокруг связи NC<sub>Ac</sub>, по-видимому, взаимосвязано с

рассмотренным выше их влиянием на пирамидальность аминной группы. В данном случае расширение базиса вызывает увеличение барьера, тогда как повышение уровня учета корреляции способствует его уменьшению [1]. Поскольку внутреннее вращение сопровождается пирамидализацией аминной группы, при *син*- или *анти*-направленных группах C=O и NMe<sub>2</sub> возможны два неэквивалентных переходных состояния с симметрией C<sub>s</sub> (TS<sub>син</sub> и TS<sub>анти</sub>), характеризующихся разной высотой барьера.

В случае молекулы **I** наши расчеты методом MP2(full) в базисах 6-311++G(d,p) и 6-311G(3df,2p) дают с учетом разности энергий нулевых колебаний значения барьера в TS<sub>син</sub>, соответственно, 15.7 и 17.0 ккал/моль, а в TS<sub>анти</sub> 17.3 и 18.3 ккал/моль. Дальнейшее расширение базисного набора и

повышение уровня учета электронной корреляции до CCSD(T)/cc-pVTZ привело к величине 15.2 ккал/моль для барьера в  $TS_{син}$  (с учетом разности энергий нулевых колебаний) [1]. Более низкую энергию в  $TS_{син}$  по сравнению с  $TS_{анти}$  предлагалось объяснять изменением взаимодействия между атомом O и неподеленной парой электронов аминного N [25]. Повышение энергии в  $TS_{син}$  и примерное равенство обоих барьеров внутреннего вращения, полученное для молекулы III при расчетах в приближении MP2(fc) с меньшими базисами (19–20 ккал/моль [26]), может быть следствием стерических трудностей из-за появления метильных заместителей в аминогруппе.

В случае молекулы IV наш расчет в приближении MP2(full)/6-311++G(d,p) дает с учетом разности энергий нулевых колебаний (от -0.52 до -0.54 ккал/моль) значения барьеров в  $TS_{син}$  и  $TS_{анти}$  соответственно, 15.0 и 13.1 ккал/моль. Как видно, замещение атома H в ацильной группе гораздо более объемным атомом Cl привело к понижению барьеров и даже к инверсии соотношения их высоты вследствие новых стерических факторов.

Экспериментальные оценки высоты барьера (энергии активации Гиббса  $\Delta G^\ddagger$ ) внутреннего вращения в амидах получены методом динамического ЯМР в газовой фазе и изменяются в интервале 14–20 ккал/моль. Эти оценки следует рассматривать как эффективные, термически-усредненные значения  $\Delta G_{eff}^\ddagger$  [21]. Для молекул I, III и IV они равны, соответственно, 16.0(3) [27], 19.4(1) [28] и 15.4(2) [29, 30] ккал/моль, так что противоречия с квантово-химическими данными не возникают. В рамках модели Полинга высокий барьер внутреннего вращения вокруг амидной связи  $NC_{Ac}$  обычно объясняют ее частично-кратным характером и значительно меньшей длиной в равновесных структурах по сравнению со связями  $NC_{Me}$  (табл. 2).

Однако корреляция между величинами  $\Delta G_{eff}^\ddagger$  и квантово-химическими оценками равновесной длины амидной связи  $NC_{Ac}$  (табл. 1 и 2) в рассматриваемых соединениях не наблюдается. Пирамидализация аминной группы в обоих переходных состояниях сопровождается значительным удлинением связи  $NC_{Ac}$  (на 0.05–0.06 Å).

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНВЕРСИОННОГО И ТОРСИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ

Полученные нами для молекулы IV в приближении MP2(full)/6-311++G(d,p) одномерная потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения вокруг связи  $NC_{Ac}$  и изменения геометрических параметров при внутреннем вращении приведены на рис. 5. Угол  $\varphi$  определяет поворот связи  $C=O$  вокруг связи  $NC_{Ac}$ , причем точка отсчета  $\varphi = 0$  град соответствует перпендикулярному расположе-

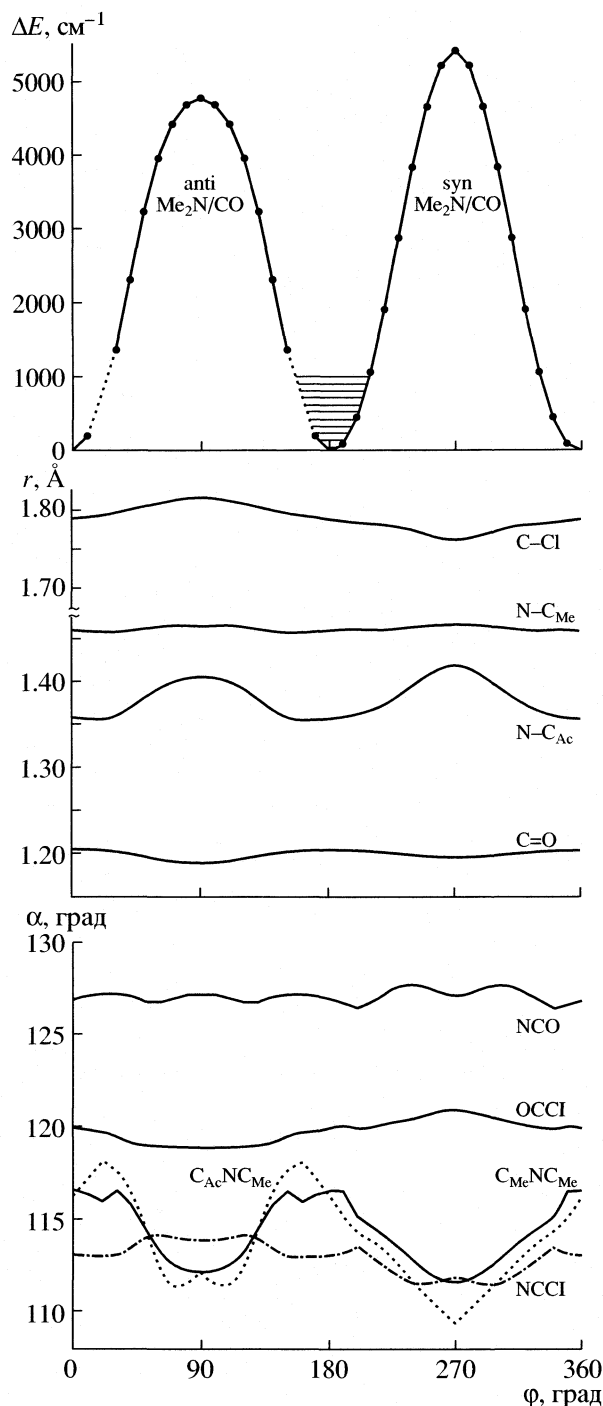


Рис. 5. Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения вокруг связи  $NC_{Ac}$  для молекулы  $Me_2NCClO$ , рассчитанная в приближении MP2(full)/6-311++G(d,p), распределение нижних энергетических уровней и зависимость геометрических параметров ( $r, \alpha$ ) от угла вращения  $\varphi$ .

нию плоскости  $NC=O$  и плоскости, делящей пополам двугранный угол  $C_{Me}NC_{Ac}/C_{Ac}NC_{Me}$ . Потенциальная кривая  $V(\varphi)$  построена по значениям полной энергии при оптимизации геометрии для

**Таблица 5.** Коэффициенты разложения в ряд Фурье кинематической функции  $B(\varphi)$  и потенциальной функции  $V(\varphi)$ , энергии низших уровней ( $E_n$ ) и частоты переходов ( $\nu_{n \rightarrow n+1}$ ) для внутреннего вращения вокруг связи N–C<sub>Ac</sub> в молекуле Me<sub>2</sub>NCCIO (см<sup>-1</sup>)

$k$	$B(\varphi)$		$V(\varphi)$		$n$	$E_n$	$n \rightarrow n+1$	$\nu_{n \rightarrow n+1}$
	$B_{2k}^e \times 10^3$	$B_{2k+1}^o \times 10^3$	$V_{2k}^e$	$V_{2k+1}^o$				
0	507.49	0.32	112.9(10) $V_0$	54.0(14)	0	48.6	0 $\rightarrow$ 1	96.6
1	11.25	2.86	5165.6(12)	421.3(12)	1	145.2	1 $\rightarrow$ 2	96.5
2	0.68	1.40	37.1(11)	174.5(12)	2	241.7	2 $\rightarrow$ 3	96.3
3	1.39	0.51	88.5(12)	8.2(12)	3	338.0	3 $\rightarrow$ 4	96.2
4	0.36	0.50	19.1(12)	16.1(11)	4	434.2	4 $\rightarrow$ 5	96.1
5	0.33	0.35	12.1(10)		5	530.3	5 $\rightarrow$ 6	96.0
6	0.03	0.28			6	626.3	6 $\rightarrow$ 7	95.9
7	0.10	0.17			7	722.2	7 $\rightarrow$ 8	95.9
8	0.17	0.05			8	818.1	8 $\rightarrow$ 9	95.8
9	0.10				9	913.9	9 $\rightarrow$ 10	95.6
$\sigma$	0.000055		0.985		10	1009.5		

Примечание. Использованы квантово-химические данные в приближении MP2(full)/6-311++G\*\*<sub>2</sub>; в скобках приведены погрешности расчета коэффициентов функции  $V(\varphi)$ ;  $\sigma$  – стандартное отклонение МНК при аппроксимации функции.

19 точек координаты вращения  $\varphi$  и с помощью МНК представлена в виде

$$V(\varphi) = V_0 + 0.5 \sum_{k=1}^5 V_{2k}^e (1 - \cos 2k\varphi) + 0.5 \sum_{k=0}^4 V_{2k+1}^o (1 - \sin(2k+1)\varphi).$$

Найденные коэффициенты разложения  $V(\varphi)$  и функции кинетической энергии

$$B(\varphi) = \sum_{k=0}^9 B_{2k}^e \cos 2k\varphi + \sum_{k=0}^8 B_{2k+1}^o \sin(2k+1)\varphi,$$

рассчитанной по квантово-химическим структурным данным, а также уровни энергии и частоты переходов, полученные решением прямой одномерной задачи для нежесткой модели [22–24], приведены в табл. 5.

Легкость вращения метильных групп и изменения конфигурации аминогруппы близ минимума поверхности потенциальной энергии молекулы IV, а также их большая зависимость от угла внутреннего вращения вокруг связи NC<sub>Ac</sub>, привели к осложнениям при квантово-химическом расчете функции  $V(\varphi)$ , как и в случае исследованной ранее молекулы N-нитрозодиметиламина Me<sub>2</sub>NNO [31]. Анти-подобная конфигурация C=O/NMe<sub>2</sub> в процессе оптимизации геометрии при фиксированных отклонениях угла  $\varphi$  на 15–25 град от положения минимума энергии преобразуется к син-подобной с заметным понижением полной энергии

(потенциальная функция в соответствующих интервалах угла  $\varphi$  проведена на рис. 5 пунктиром). Это свидетельствует о необходимости использовать многомерную инверсионно-торсионную модель для более точного описания внутримолекулярной динамики амидов.

Авторы признательны доктору А. Ковачу (Венгрия) за содействие в проведении квантово-химических расчетов. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02–03–32106) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fogarasi G., Szalay P.G. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1400.
2. Kurland R.J., Wilson E.B. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 585.
3. Costain C.C., Dowling J.M. // Ibid. 1960. V. 32. P. 158.
4. Hirota E., Sugisaki R., Nielsen C.J., Sorensen G.O. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 49. P. 251.
5. King S.T. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 405.
6. Hansen E.L., Larsen N.W., Nicolaisen F.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 327.
7. Sugawara Y., Hamada Y., Tsuboi M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 1045.
8. Brown R.D., Godfrey P.D., Kleibomer B. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 124. P. 34.
9. McNaughton D., Evans C.J., Lane S., Nielsen C.J. // Ibid. 1999. V. 193. P. 104.

10. *Kitano M., Kuchitsu K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 67.
11. *Schultz G., Hargittai I.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 4966.
12. *Khaikin L.S., Andrutskaya L.G., Vilkov L.V.* // Ninth Hungarian Diffraction Conference, Pecs, Hungary. Collected Abstracts. 1978. P. 21.
13. *Schultz G., Hargittai I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11412.
14. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. В печати.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* // Gaussian 98, Revision A.11.3, Pittsburgh: Gaussian Inc., 2002.
16. *Bour P., Bednarova L.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 5961.
17. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; an Introduction to Modern Structural Chemistry. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960.
18. *Wiberg K.B., Laidig K.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5935.
19. *Heineking N., Dreizler H.* // Z. Naturforsch. 1993. B.48a. S. 570.
20. *Wiberg K.B., Rush D. J.* // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 826.
21. *Langley C.H., Allinger N.L.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 5638.
22. *Laane J., Harthcock M.A., Killough P.M. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. P. 286.
23. *Harthcock M.A., Laane J.* // Ibid. 1982. V. 91. P.300.
24. *Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. 1 6. С. 1048.
25. *Duffy E.M., Severance D.L., Jorgensen W.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7535.
26. *Vassilev N.G., Dimitrov V.S.* // J. Mol. Struct. 1999. V. 484. P. 39.
27. *Taha A.N., Neugebauer Crawford S.M., True N.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 1934.
28. *Ross B.D., True N.S.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 2451.
29. *Ross B.D., Wong L.T., True N.S.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 836.
30. *Feigel M.* // Ibid. 1983. V. 87. P. 3054.
31. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Вилков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. В печати.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

### СВОЙСТВА МЕТАНОЛА В ПОЛЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА

© 2005 г. Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: yar@comp.chem.msu.su

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

В рамках метода функционала плотности исследована модель адсорбции метанола на льюисовском кислотном центре в составе цеолитного фрагмента. Предсказано образование поверхностных соединений, которые соответствуют разным механизмам создания протонного центра. Их кислотные свойства изучены на примере взаимодействия с молекулами аммиака и этилена.

Одним из ключевых вопросов исследования каталитических реакций метанола на цеолитах является роль различных активных центров, поскольку именно она определяет метод подготовки катализатора с целью повышения селективности и выхода продукта. Так, термическая обработка цеолита, преобразующая бренстедовские кислотные центры (БКЦ) в льюисовские (ЛКЦ), может оказывать различное влияние на выход продуктов катализируемого цеолитом алкилирования метанолом [1]. Тем не менее, механизм участия ЛКЦ цеолитов в каталитических процессах с участием метанола остается изученным слабо. Предложена молекулярная модель взаимодействия метанола с ЛКЦ на координационно-ненасыщенном атоме алюминия [2, 3]. Предсказано образование координационных комплексов и продуктов диссоциации молекулы метанола, весьма близких по энергии. В ранних теоретических работах [4, 5] молекулу метанола, связанную таким ЛКЦ, использовали как простейшую модель мостиковой метокси-группы – продукта хемосорбции метанола на Н-форме цеолита. Системы, возникающие при совместной адсорбции метанола и других молекул, до сих пор изучали только для БКЦ цеолитов [6, 7].

Ранее нами была предложена модель ЛКЦ как дефекта структуры цеолита [8, 9, 10]. В данной работе она применяется для изучения природы и свойств комплексов, образующихся при разных степенях заполнения ЛКЦ метанолом, а также при одновременном взаимодействии с такими центрами молекул двух веществ: метанола и аммиака либо метанола и этилена.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Дефект кристаллической решетки цеолита моделировали опробованным ранее [8] молекулярным фрагментом (МФ) состава  $\text{AlSi}_7\text{O}_{10}\text{H}_{11}$ , имитирующим строение вторичных элементов цеолит-

ного каркаса. Благодаря небольшому размеру составляющих циклов такой фрагмент хорошо воспроизводит жесткость решетки цеолита, что позволило обойтись без наложения ограничений на его геометрические параметры.

Расчет проводили в рамках метода функционала плотности BLYP/6-31G\*\* при помощи пакета программ Jaguar [11]. Все исследуемые структуры полностью оптимизировали по энергии. В стационарных точках поверхности потенциальной энергии (ППЭ) провели колебательный анализ в гармоническом приближении. Эффективные заряды на атомах рассчитывали по Малликену.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

*Метанол и МФ (1 : 1).* Для случая взаимодействия одной молекулы метанола с МФ найдено три типа адсорбционных комплексов (см. рис. 1):

А – продукт введения молекулы метанола в координационную сферу атома алюминия как лиганда;

Б – продукт диссоциации молекулы метанола на  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и  $\text{H}^+$ ;

В – продукт диссоциации молекулы метанола на  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{OH}^-$ .

У комплекса А обнаружено два конформационных изомера,  $A_1$  и  $A_2$ , отличающихся ориентацией молекулы метанола относительно МФ. Эти изомеры обладают практически равной энергией и близкими значениями других характеристик (см. табл. 1). В них молекула метанола связана с МФ координационной связью  $\text{O}\cdots\text{Al}$ . Последняя несколько длиннее, чем связи  $\text{O}-\text{Al}$  в МФ. В комплексе Б метоксильная группа связывается с атомом алюминия в составе МФ, а отщепленный от молекулы метанола протон переходит на один из ближайших атомов кислорода МФ с образованием мостиковой  $\text{OH}$ -группы. Комплекс В содер-

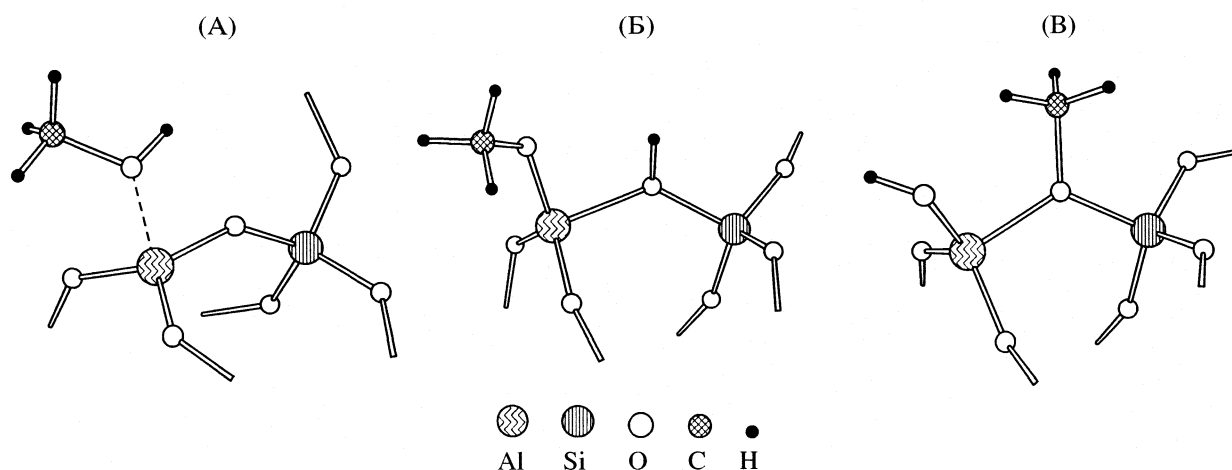


Рис. 1. Комплексы метанол–МФ состава 1 : 1.

жит связанную с атомом алюминия МФ ОН-группу и мостиковую метокси-группу. Комплекс А на 41–42 кДж/моль устойчивее комплекса Б. Энер-

гии комплексов Б и В весьма близки. Хотя комплекс В оказывается несколько устойчивее комплекса Б, расчетная энергия активации процесса

Таблица 1. Характеристики молекулы метанола и комплексов метанол–МФ состава 1 : 1 ( $E_{\text{дис}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\angle$ , град;  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $q$ , а.е.)

Параметр	Метанол (г)	Метанол-МФ (1 : 1)			
		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Б	В
$E_{\text{дис}}$	–	133.7	133.1	92.0	94.8
$R(\text{ОН})$	0.0976	0.0982	0.0981	0.0982 <sup>а</sup>	0.0971 <sup>б</sup>
$R(\text{СН})$	0.1100	0.1095	0.1096	0.1104	0.1096
	0.1109	0.1098	0.1098	0.1106	0.1097
	0.1109	0.1098	0.1098	0.1107	0.1098
$R(\text{СО})$	0.1434	0.1475	0.1473	0.1429	0.1488
$R(\text{О} \dots \text{Al}_{\text{МФ}})$	–	0.1967	0.1959	0.1741	0.1744
$\angle \text{НСН}$	107.9	110.1	110.1	107.6	110.6
	107.9	110.2	110.4	107.7	110.7
	108.2	111.9	111.7	108.0	112.1
$\nu(\text{ОН})$	3662 (3681)	3614	3630	3629 <sup>а</sup>	3772 <sup>а</sup>
$\nu(\text{СН}_3)$	3040 (2999)	3120	3118	2984	3113
	2939 (2970)	3096	3092	2962	3093
	2901 (2844)	3006	3003	2911	3001
$\delta(\text{ОН})$	1352 (1334)	1319	1316	1001 <sup>а, в</sup>	610–690 <sup>б, г</sup>
$\nu(\text{СО})$	1008 (1033)	941	946	1090	931
$q(\text{Н})$	+0.291	+0.360	+0.361	+0.366 <sup>а</sup>	+0.308 <sup>б</sup>
$q(\text{О})$	–0.497	–0.482	–0.481	–0.595 <sup>а</sup>	–0.611 <sup>б</sup>
$q(\text{СН}_3)$	+0.206	+0.366	+0.368	+0.230	+0.349

<sup>а</sup> Характеристика мостиковой ОН-группы.

<sup>б</sup> Характеристика концевой ОН-группы, связанной с атомом алюминия МФ.

<sup>в</sup> Деформационное колебание ОН-группы в плоскости Al–O–Si.

<sup>г</sup> Ряд колебаний, сильно смешанных с колебаниями остова МФ.

В скобках приведены экспериментальные значения частот колебаний молекулы метанола в газовой фазе [27].

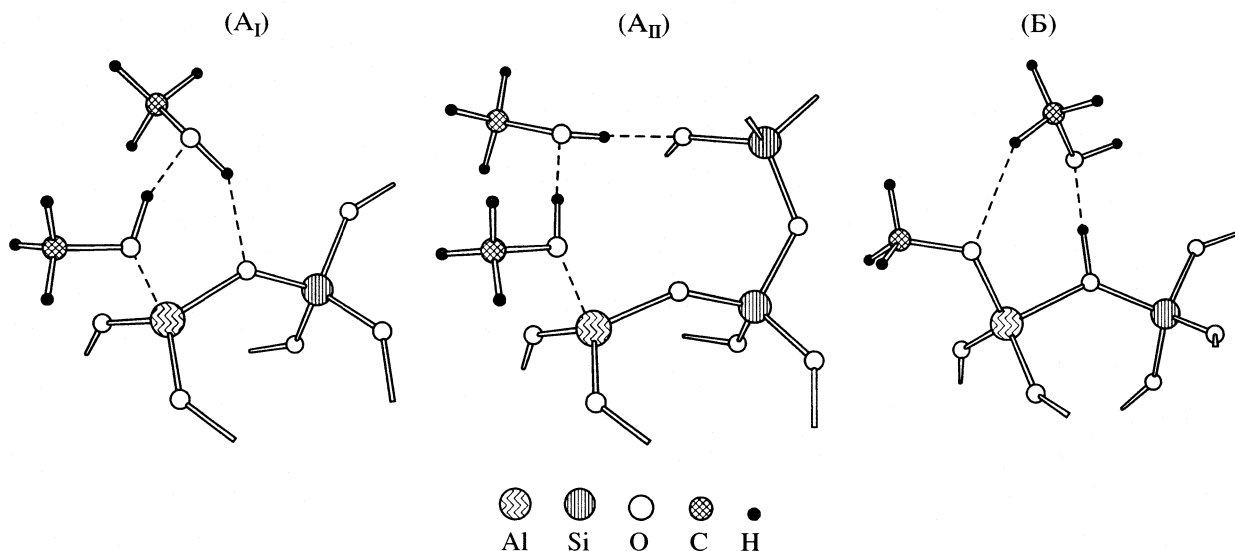


Рис. 2. Комплексы метанол–МФ состава 2 : 1.

$A \rightarrow B$  составляет 62 кДж/моль, а  $A \rightarrow B - 217$  кДж/моль (см. также [3]). Следовательно, образование комплекса В менее вероятно.

Мостиковую ОН-группу в составе комплекса В можно использовать как модель БКЦ цеолита для сравнения с молекулой метанола, связанной по типу А. Связь О–Н в молекуле метанола (комплекс А) по длине фактически равна связи в мостиковой ОН-группе (комплекс В) и на  $\sim 0.0005$  нм длиннее, чем та же связь в свободной молекуле метанола. Заряд на атоме Н в ОН-группе молекулы метанола в комплексе А лишь немногим, на  $\sim 0.005$  а.е., меньше заряда на атоме Н мостиковой ОН-группы комплекса В, хотя разность зарядов атомов Н и О молекулы метанола в комплексе А, характеризующая полярность связи между ними, оказывается на 0.119 а.е. ниже, чем подобная характеристика мостиковой ОН-группы комплекса В. При этом в молекуле метанола комплекса А заряд на атоме Н выше на 0.069–0.070 а.е., а разность зарядов Н и О выше на 0.054 а.е., чем в невозмущенной молекуле метанола. Частоты колебаний  $\nu(\text{OH})$  в комплексах А и В близки. В комплексе А наблюдается красный сдвиг частоты  $\nu(\text{OH})$  относительно  $\nu(\text{OH})$  невозмущенной молекулы метанола на  $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ . Результаты сравнения позволяют предположить, что связывание молекулы метанола по типу А приводит к повышению ее протонной кислотности. Для проверки этой гипотезы было исследовано взаимодействие координированной молекулы метанола с молекулами оснований.

*Метанол и МФ (2 : 1).* При взаимодействии двух молекул метанола с МФ первая молекула связывается либо по типу А, либо по типу В. Образующиеся при этом структуры аналогичны по

своему строению соответствующим комплексам состава 1 : 1. Вторая молекула метанола удерживается посредством водородных связей с МФ и первой молекулой или ее фрагментами (см. рис. 2).

Найдено два изомера типа А. Их можно рассматривать как продукты связывания второй молекулы метанола на комплексе  $A_I$  состава 1 : 1. В них молекулы метанола образуют ассоциат, сходный с димером. Далее мы станем обозначать (см. табл. 2) первую молекулу метанола как донор, а вторую как акцептор, согласно их ролям в димере. Различие между изомерами типа А состоит в том, с каким атомом кислорода МФ образует водородную связь акцептор. В изомере  $A_I$  водородная связь образуется с ближайшим атомом кислорода МФ, в  $A_{II}$  – с более удаленным. При этом образуются шестичленный и десятичленный циклы, соответственно. Подобные пары структур найдены и в случае адсорбции метанола на БКЦ цеолита [12]. Более значительная деформация МФ в изомере  $A_{II}$  компенсируется меньшим пространственным напряжением водородных связей: в нем углы  $\angle \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  гораздо ближе к 180 град, чем в  $A_I$ . Это подтверждается малой разностью энергий изомеров. В целом, изомеры  $A_I$  и  $A_{II}$  близки по своим характеристикам.

Структура В сходна с одним из комплексов, предположительно образующихся при связывании метанола на БКЦ Н-форм цеолитов (“боковая адсорбция”). В структуре В молекула метанола удерживается водородной связью между ее атомом кислорода и протоном мостиковой ОН-группы. При этом также образуется более слабая водородная связь между метильной группой молекулы метанола и атомом кислорода метокси-группы, связанной с атомом алюминия. Соответ-



**Таблица 2.** Характеристики димера метанола и комплексов метанол–МФ состава 2 : 1 ( $E_{\text{дис}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $q$ , а.е.)

Параметр	Димер метанола (г)	Метанол–МФ (2 : 1)						
		A <sub>I</sub>	A <sub>II</sub>	Б				
$E_{\text{дис}}^{\text{a}}$	27.2	87.5	90.7	68.4				
Межмолекулярные связи								
$R(\text{H}\dots\text{O})$	0.1914	0.1518	0.1528	0.1448				
$\angle\text{OH}\dots\text{O}$	172.5	161.2	175.1	177.2				
Молекулы метанола или их фрагменты								
	I	II	I	II	I	II	CH <sub>3</sub> O–	II
$R(\text{OH})$	0.0985	0.0976	0.1047	0.0996	0.1039	0.0993	0.1058 <sup>b</sup>	0.0978
$R(\text{CO})$	0.1424	0.1444	0.1460	0.1454	0.1458	0.1453	0.1428	0.1463
$R(\text{OAl}_{\text{МФ}})$	–	–	0.1902	–	0.1900	–	0.1754	–
$\nu(\text{OH})$	3506	3669	2502	3347	2592	3389	2335 <sup>b</sup>	3664
$\nu(\text{CH}_3)$	3017	3065	3092	3069	3099	3062	2958	3092
	2890	2984	3070	3031	3058	3035	2951	3042
	2865	2933	2989	2962	2982	2964	2899	2967
$\delta(\text{OH})$	1415	1339	1570	1393	1567	1411	1482 <sup>b, в</sup>	1305
$\nu(\text{CO})$	1036	996	981	975	975	983	1082	960
$q(\text{H})$	+0.307	+0.306	+0.385	+0.366	+0.414	+0.369	+0.436 <sup>b</sup>	+0.331
$q(\text{O})$	–0.531	–0.491	–0.534	–0.541	–0.536	–0.561	–0.668 <sup>b</sup>	–0.515
$q(\text{CH}_3)$	+0.161	+0.248	+0.333	+0.276	+0.324	+0.276	+0.216	+0.297

<sup>a</sup> Энергия отрыва второй молекулы метанола – акцептора водородной связи.

<sup>b</sup> Характеристика мостиковой ОН-группы.

<sup>в</sup> Деформационное колебание ОН-группы в плоскости Al–O–Si;

I – донор, II – акцептор.

ствующее расстояние Н...О оказывается довольно большим, 0.233 нм, а угол  $\angle\text{C–H}\dots\text{O}$  составляет 143 град, что свидетельствует о меньшем вкладе этой водородной связи в удерживание молекулы метанола. Водородных связей между ОН-группой молекулы метанола (м) и МФ фактически не наблюдается: наименьшее расстояние  $\text{H}_{\text{М}}\dots\text{O}_{\text{МФ}}$  составляет 0.262 нм при угле  $\angle\text{O–H}\dots\text{O}$ , равном 109 град. Такой результат можно объяснить, во-первых, высокой основностью атома кислорода в составе метокси-группы и, следовательно, предпочтительным образованием водородной связи именно с ним. Во-вторых, образование водородной связи с МФ потребовало бы искажения угла водородной связи с мостиковой ОН-группой, которая вносит главный вклад в удерживание молекулы метанола. При поиске других изомеров типа Б наблюдался перенос протонов, приводящий к образованию структуры типа А. Также не удалось найти минимума, который бы соответствовал комплексу, содержащему ион метоксония – продукт протонирования молекулы метанола.

Водородная связь между молекулами метанола в структурах типа А существенно короче, чем

в свободном димере (на ~0.04 нм), и лишь немногим длиннее, чем связь  $\text{H}_{\text{МФ}}\dots\text{O}_{\text{М}}$  в комплексе Б (на ~0.007 нм). Образование сильной водородной связи сопровождается удлинением мостиковой связи О–Н на 0.006–0.007 нм по сравнению со свободной молекулой метанола (на 0.005–0.006 нм по сравнению с димером и на ~0.006 нм по сравнению с комплексом А<sub>I</sub> состава 1 : 1). В то же время мостиковая связь О–Н в структуре Б состава 2 : 1 удлинится на ~0.008 нм по сравнению с комплексом Б состава 1 : 1. Заряд мостикового атома Н между молекулами метанола в комплексе А<sub>II</sub> возрастает на 0.123 а.е по сравнению со свободной молекулой метанола (на 0.107 а.е. и на 0.054 а.е. по сравнению с димером и комплексом А<sub>I</sub> состава 1 : 1, соответственно). Заряд на подобном атоме в комплексе А<sub>I</sub> возрастает заметно меньше. Это может быть связано с малым углом водородной связи, препятствующим полному перераспределению электронной плотности. В структуре Б состава 2 : 1 заряд мостикового атома Н выше на 0.070 а.е., чем в комплексе Б состава 1 : 1. Образование сильной водородной связи приводит также к красному сдвигу частот колебаний  $\nu(\text{OH})$  донора

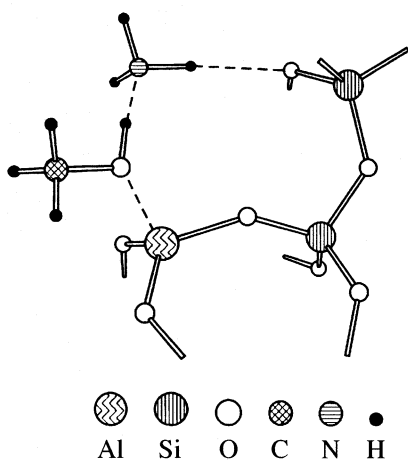


Рис. 3. Комплекс аммиак–метанол–МФ.

в структурах типа А на  $1070\text{--}1160\text{ см}^{-1}$  относительно невозмущенной частоты  $\nu(\text{OH})$  метанола. Частота колебания  $\nu(\text{OH})$  мостиковой ОН-группы комплекса Б состава 2 : 1 сдвигается в красную область на  $\sim 1300\text{ см}^{-1}$  относительно частоты соответствующего колебания комплекса Б состава 1 : 1. Такие величины сдвигов попадают в диапазон теоретических прогнозов для адсорбции молекулы метанола на мостиковой ОН-группе ( $1000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  [12, 13]), хотя и превышают экспериментально найденные значения ( $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  [14]).

В акцепторах комплексов типа А также происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к росту зарядов на атомах Н гидроксидов и поляризации соответствующих связей О–Н. Так, в изомере А<sub>II</sub> этот атом заряжен более положительно, чем атом Н мостиковой ОН-группы в комплексе Б состава 1 : 1, служащей нам прототипом БКЦ цеолита. Разность зарядов на атомах Н и О в акцепторе комплекса А<sub>II</sub> достигает 0.930 а.е., что приближается к подобной характеристике комплекса Б состава 1 : 1, хотя и не превосходит ее. Эта разность зарядов в акцепторе А<sub>II</sub> лишь на 0.020 а.е. меньше, чем в доноре того же комплекса. Красный сдвиг частоты колебания  $\nu(\text{OH})$  акцептора достигает  $\sim 300\text{ см}^{-1}$ . Такая величина характерна для ОН-групп, способных к образованию сильных водородных связей, и наблюдается при адсорбции молекул с умеренными основными свойствами на Н-формах цеолитов [13].

Связывание второй молекулы метанола в комплекс А оказывается энергетически выгоднее, чем в комплекс Б, на  $\sim 20\text{ кДж/моль}$ . По сравнению со свободным димером, поле МФ увеличивает энергию взаимодействия между двумя молекулами метанола на  $\sim 60\text{ кДж/моль}$ . Полученные оценки для энергии диссоциации комплексов с вы-

делением одной молекулы метанола (см. табл. 2) находятся в довольно широких интервалах как экспериментальных величин ( $60\text{--}120\text{ кДж/моль}$  [13, 15, 16]), так и теоретических оценок ( $70\text{--}140\text{ кДж/моль}$  [13, 17, 18]) теплоты адсорбции метанола на Н-формах цеолитов.

*Аммиак, метанол и МФ (1 : 1 : 1).* Связывание молекулы аммиака на активном центре МФ, занятом молекулой метанола, приводит к нейтральному комплексу одного вида (см. рис. 3), независимо от типа “адсорбции” метанола в начальном приближении ядерной конфигурации. Минимума, который соответствовал бы структуре, содержащей ион аммония, обнаружено не было. В найденном комплексе молекула метанола является лигандом атома алюминия по типу А и образует короткую, сильную водородную связь  $\text{H}\cdots\text{N}$  с молекулой аммиака. Молекула аммиака образует две водородных связи: упомянутую, с молекулой метанола, и более слабую с удаленным атомом кислорода МФ. При этом образуется десятичленный цикл. Различие между двумя найденными конформерами комплекса, А и А', состоит в разном положении молекулы аммиака относительно МФ. Большинство значений параметров конформеров остаются близки (см. табл. 3).

Как правило, возмущение ОН-группы водородной связью приводит к уширению соответствующей полосы  $\nu(\text{OH})$  в ИК-спектре. Заметное различие частот колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул метанола в конформерах А и А' согласуется с этим фактом. Значительный сдвиг  $\nu(\text{OH})$  в красную область на  $1440\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  соотносится с существенным удлинением связей О–Н на  $0.009\text{--}0.011\text{ нм}$ . При этом частота колебания  $\delta(\text{OH})$  вследствие образования сильной водородной связи  $\text{H}\cdots\text{N}$  сдвигается в синюю область на  $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$ . Еще одним следствием образования водородной связи  $\text{H}\cdots\text{N}$  является синий сдвиг частоты маятникового колебания ОН-группы, которое может проявиться при  $\sim 1200\text{ см}^{-1}$  в наблюдаемой области ИК-спектра. Однако вероятно, что соответствующая ему полоса, будучи широкой, перекрывается с полосой  $\delta_s(\text{NH}_3)$ , сдвинутой в синюю область на  $\sim 140\text{ см}^{-1}$  из-за образования комплекса.

Значения энергии отщепления аммиака от изомеров комплекса находятся в диапазоне опытных теплот адсорбции аммиака на цеолите НУ [19]. Такое сравнение правомерно несмотря на различную природу поверхностных соединений: хотя на Н-формах цеолитов аммиак протонируется, теоретически предсказана близость энергий аммонийной формы цеолита и соответствующего нейтрального комплекса аммиак-цеолит [13].

Из сравнения с комплексом  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{NH}_3$  видно, что поле МФ значительно усиливает взаимодействие между молекулами метанола и аммиака

**Таблица 3.** Характеристики комплексов аммиак–метанол и аммиак–метанол–МФ ( $E_{\text{дис}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $q$ , а.е.)

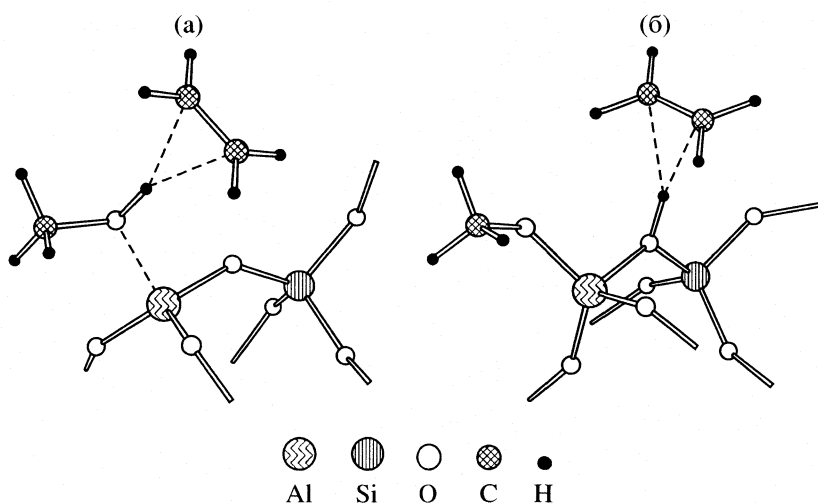
Параметр	$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{NH}_3$ (г)	Аммиак–метанол–МФ	
		А	А'
$E_{\text{дис}}$	36.4	100.7	99.3
$R(\text{H}\dots\text{N})$	0.1929	0.1568	0.1526
$\angle\text{OH}\dots\text{N}$	177.6	173.8	172.5
Молекула метанола			
$R(\text{OH})$	0.0993	0.1066	0.1081
$R(\text{CO})$	0.1422	0.1457	0.1458
$R(\text{OAl}_{\text{МФ}})$	–	0.1893	0.1890
$\nu(\text{OH})$	3354	2222	2018
$\nu(\text{CH}_3)$	3004, 2882, 2859	3094, 3049, 2976	3076, 3067, 2985
$\delta(\text{OH})$	1454	1571	1581
$\nu(\text{CO})$	1043	985	992
$\tau(\text{OH})$	746	1202	1218
$q(\text{H})$	+0.329	+0.420	+0.418
$q(\text{O})$	-0.544	-0.537	-0.546
$q(\text{CH}_3)$	+0.151	+0.312	+0.310
Молекула аммиака			
$R(\text{NH})$	0.1026	0.1026, 0.1027, 0.1034	0.1026, 0.1027, 0.1031
$\nu(\text{NH}_3)$	3487, 3486, 3364	3486, 3432, 3306	3495, 3445, 3337
$\delta(\text{NH}_3)$	1651, 1647, 1104	1673, 1650, 1231	1670, 1628, 1238

Примечание. Величина  $E_{\text{дис}}$  – энергия отрыва молекулы аммиака.

(см. табл. 3). На это указывает более короткая водородная связь  $\text{H}\dots\text{N}$  в комплексах с МФ, а также большее возмущение связи  $\text{O}-\text{H}$  молекулы метанола, которое проявляется в ее удлинении и красном сдвиге частоты  $\nu(\text{OH})$ . Кроме того, энер-

гия отрыва молекулы аммиака в поле МФ возрастает на 63–64 кДж/моль.

*Этилен, метанол и МФ (1 : 1 : 1).* Молекула метанола, координированная ЛКЦ по типу А, способна связывать молекулу этилена в устойчи-

**Рис. 4.** Комплексы этилен-метанол-МФ.

**Таблица 4.** Характеристики комплексов этилен–метанол–МФ ( $E_{\text{дис}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $q$ , а.е.)

Параметр	А	Б
$E_{\text{дис}}$	30.6	29.7
$R(\text{Н} \dots \text{С})$	0.2253, 0.2270	0.2187, 0.2264
Молекула метанола		
$R(\text{ОН})$	0.0996 (+0.0014)	0.0998 (+0.0016) <sup>а</sup>
$R(\text{СО})$	0.1470	0.1429
$R(\text{О} \dots \text{Al}_{\text{МФ}})$	0.1941	0.1743
$\nu(\text{ОН})$	3310 (–304)	3288 (–341) <sup>а</sup>
$\nu(\text{CH}_3)$	3120, 3078, 2994	2977, 2959, 2909
$\delta(\text{ОН})$	1383	1174 <sup>б</sup>
$\nu(\text{СО})$	952	1085
$q(\text{Н})$	+0.344 (–0.017)	+0.345 (–0.021) <sup>а</sup>
$q(\text{О})$	–0.499	–0.621 <sup>а</sup>
$q(\text{CH}_3)$	+0.346	+0.223
Молекула этилена		
$R(\text{СС})$	0.1348 (+0.0008)	0.1348 (+0.0008)
$\nu(\text{СС})$	1636 (–20)	1632 (–24)

Примечание. В скобках приведены изменения некоторых величин относительно комплексов метанол–МФ (состав 1 : 1, изомеры А<sub>1</sub> и Б, соответственно) и свободной молекулы этилена; величина  $E_{\text{дис}}$  – энергия отрыва молекулы этилена.

<sup>а</sup> Характеристика мостиковой ОН–группы.

<sup>б</sup> Деформационное колебание ОН–группы в плоскости Al–O–Si.

вый комплекс (см. рис. 4А). В нем расстояния Н...С оказываются близки (см. табл. 4), а связь О–Н молекулы метанола практически перпендикулярна плоскости молекулы этилена. Комплекс Б связывает молекулу этилена сходным образом (см. рис. 4Б). Аналогичные поверхностные соединения с трехцентровой связью были найдены в случае обратимой адсорбции олефинов на Н–формах цеолитов [13].

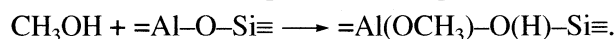
Тенденции изменения длин связей О–Н, С=С и соответствующих частот валентных колебаний в структурах А и Б одинаковы (см. табл. 4). Возмущение составляющих частей в комплексе Б выше, чем в комплексе А, однако различие не превышает 20%. Сдвиги частот колебаний  $\nu(\text{ОН})$  сравнимы с экспериментальным значением сдвига высокочастотной полосы ОН цеолита НУ при обратимой адсорбции этилена,  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$  [19], что свидетельствует о примерно одинаковой силе межмолекулярного взаимодействия.

По абсолютной шкале комплекс А оказывается устойчивее Б на 43 кДж/моль. Значения энергии отрыва молекулы этилена от комплексов практически совпадают и оказываются близки к теоретическому прогнозу теплоты обратимой адсорбции этилена на Н–форме цеолита, 29 кДж/моль

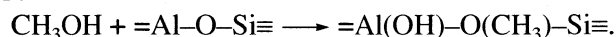
[13], хотя и меньше на  $\sim 10$  кДж/моль, чем опытная величина для НУ [19].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каждому из найденных типов адсорбционных структур соответствует возможный механизм участия молекулы метанола в формировании БКЦ на месте ЛКЦ. Во-первых, молекула метанола сама способна служить протонным центром благодаря тому, что в поле дефекта структуры цеолита повышается заряд на атоме водорода гидроксильной группы и поляризуется связь О–Н. Во-вторых, под влиянием дефекта решетки молекула метанола может диссоциировать с образованием мостиковой гидроксильной группы



В-третьих, не исключена возможность иного пути диссоциации, приводящего к мостиковой метоксильной группе и концевой структурной ОН–группе



Последний процесс оказывается менее вероятным из-за высокой энергии активации. Различие между поверхностными комплексами найденных типов можно провести на основе их ИК–спектров по следующим критериям:

а) значение  $\nu(\text{ОН})$  комплекса В лежит в области, характерной для концевых поверхностных ОН–групп,  $3700\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ ;

б) в комплексах Б и В отсутствует полоса в области  $\delta(\text{ОН})$  метанола;

в) сдвиг  $\nu(\text{СО})$  концевой метокси–группы (Б) происходит в синюю область спектра, а мостиковой метокси–группы (В) и координационно–связанного метанола (А) – в красную.

Повышенная протонная кислотность молекулы метанола, координированной дефектом структуры цеолита, проявляется при взаимодействии с другими молекулами. Так, вторая молекула метанола связывается в комплекс, намного превосходящий по прочности свободный димер метанола. При этом ее протонодонорные свойства тоже возрастают. Данный эффект нельзя объяснить одним лишь образованием водородных связей, так как в свободном димере метанола он наблюдается в значительно меньшей степени. Следовательно, он вызван совместным воздействием активного центра, его окружения и связанной с ним молекулы метанола. Образование кластеров метанола, обладающих повышенной протонной кислотностью, оказывается аналогичным происходящему на Н–формах цеолитов [20], хотя и не сопровождается явным переносом протона. Заметим, что при адсорбции метанола на Н–формах цеолитов в области малых степеней заполнения также

предполагают образование нейтральных комплексов, а не полный перенос протона [17, 18], что подтверждается результатами наших расчетов для изомера Б комплекса метанол–МФ состава 2 : 1.

Характер взаимодействия координированной молекулы метанола с основаниями подтверждает ее кислотные свойства. Молекула этилена связывается ею в комплекс, сходный по строению и свойствам с поверхностным соединением, предположительно образующимся при обратимой адсорбции этилена на Н-формах цеолитов [13]. Способность связанной молекулы метанола отдавать протон оказывается несколько ниже, чем у молекулы воды в аналогичных условиях [10], что проявляется в малой вероятности протонирования молекулы аммиака. Тем не менее, характеристики комплексов аммиак–метанол–МФ указывают на решающую роль поля дефекта структуры цеолита во взаимодействии между указанными молекулами.

Возможность образования различных водородных связей между связанными молекулами и структурой МФ приводит к существованию на ППЭ изученных комплексов групп минимумов, близких по энергии. По-видимому, соответствующие им равновесные ядерные конфигурации не исчерпываются найденными в данной работе; однако близость свойств таких изомеров позволяет делать общие выводы без полного перебора всех минимумов. В целом можно отметить, во-первых, что связывание молекулы метанола путем координации на ЛКЦ предпочтительнее, чем ее диссоциация под влиянием этого центра. Во-вторых, взаимодействие молекулы метанола с ЛКЦ оказывается энергетически выгоднее, чем с БКЦ. Этот результат согласуется с фактом, что ЛКЦ заполняются молекулами адсорбата в первую очередь.

Сравнение эффективных зарядов на атомах и сдвигов частот колебаний в соответствующих структурах типов А и Б показывает, что мостиковая гидроксильная группа должна быть более сильной протонной кислотой, чем молекула метанола в поле ЛКЦ. В то же время взаимодействие второй молекулы метанола с мостиковой ОН-группой энергетически менее выгодно, чем с координированной молекулой метанола. Эти выводы не противоречат друг другу, так как сила кислотно-основного взаимодействия между частями комплекса является лишь одним из факторов, определяющих его устойчивость.

В зависимости частот гармонических колебаний изученных структур от их молекулярных параметров можно выявить несколько тенденций. Как и следовало ожидать, частота колебания  $\nu(\text{OH})$  почти линейно зависит от длины связи О–Н

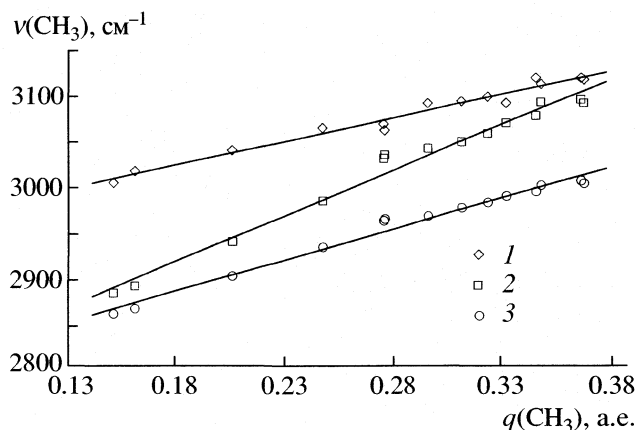


Рис. 5. Зависимости частот валентных колебаний ( $\nu$ ) группы  $\text{CH}_3$  от эффективного заряда ( $q$ ) на ней: 1 —  $\nu_{\text{as}}^{\text{I}}(\text{CH}_3)$ ; 2 —  $\nu_{\text{as}}^{\text{II}}(\text{CH}_3)$ ; 3 —  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ .

с отрицательным угловым коэффициентом. Так как частоты этих колебаний существенно различаются для конформационных изомеров, можно ожидать большую ширину соответствующей полосы в ИК-спектре. Положение полосы  $\nu(\text{CO})$  находится в аналогичной зависимости от длины связи С–О. Исключением являются частоты концевых структурных метокси-групп в комплексах типа Б. Это можно объяснить следующим образом. В результате диссоциации молекулы метанола и ухода протона на метокси-группе повышается электронная плотность, что приводит к упрочению связи С–О и, как следствие, к синему сдвигу полосы  $\nu(\text{CO})$ . В то же время координирование молекулы метанола атомом алюминия приводит к частичному переходу электронной плотности на вакантные орбитали атома алюминия, из-за чего связь С–О, наоборот, ослабляется, а полоса  $\nu(\text{CO})$  сдвигается в красную область. Качественное правило соответствия более короткой связи более высокой частоте, тем не менее, сохраняется во всех случаях. Это ставит под сомнение гипотезу [21], что поверхностное соединение метанола и ЛКЦ на координационно-ненасыщенном атоме алюминия, характеризующееся полосой  $\nu(\text{CO}) \sim 1090 \text{ см}^{-1}$ , может быть продуктом координации метанола на ЛКЦ, а не диссоциации под его влиянием [22]. В данной работе такое положение полосы  $\nu(\text{CO})$  найдено для продукта диссоциации по типу Б.

Для частот валентных колебаний  $\nu(\text{CH}_3)$  выполняется правило [23] их зависимости от суммарного заряда на метильной группе: более положительному заряду соответствует более высокая частота. Зависимость приближенно линейная, причем каждому из трех колебаний соответствует свой положительный угловой коэффициент

(см. рис. 5). Исключения из этой зависимости являются там же, где и в случае  $\nu(\text{CO})$ . Частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{CH}_3)$  в пределах изученных структур изменяются слабо и поэтому не приводятся.

Обращает на себя внимание близость геометрических параметров и частот колебаний метоксильных фрагментов в комплексах метанол–МФ типов А и В (см. табл. 1). Такое сходство свойств говорит в пользу упомянутой ранее простейшей модели [4, 5] хемосорбции метанола на БКЦ цеолита. Также следует учесть, что мостиковая метокси-группа, по-видимому, является ключевым промежуточным соединением при превращениях метанола в диметиловый эфир и углеводороды [24, 25], а также в реакциях метилирования [26] на Н-формах цеолитов. Можно предположить, что схожие свойства должны позволить молекуле метанола, адсорбированной как лиганд ЛКЦ, выступать в той же роли, что и мостиковая метокси-группа. Следовательно, механизмы превращения метанола, построенные для случая протонных центров декатионированных цеолитов, могут реализоваться и на апротонных центрах.

Таким образом, молекула метанола может взаимодействовать с дефектом структуры цеолита, обладающим свойствами ЛКЦ, по нескольким механизмам. При этом образуются протонные центры, которые несколько различаются по силе и устойчивости. Координация молекулы метанола на ЛКЦ приводит к более стабильным центрам, в то время как ее диссоциация создает центры, обладающие большей протонной кислотностью. Оба вида центров сравнимы по кислотным свойствам с мостиковыми ОН-группами цеолитов. Последующее связывание на них молекул метанола, аммиака и этилена приводит к поверхностным соединениям, которые сходны с комплексами адсорбции этих молекул на Н-формах цеолитов.

В координированной молекуле метанола фрагмент  $\text{CH}_3\text{O}$  близок по своим свойствам к мостиковой метоксильной группе. Это позволяет предположить, что механизмы превращения метанола на Н-формах цеолитов, которые включают в себя образование такой группы, могут быть применимы и к метанолу, адсорбированному на дефектах структуры цеолита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32911).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ram Reddy P., Subba Rao K.V., Subrahmanyam M. // Catal. Lett. 1998. V. 56. № 2–3. P. 155.
2. Сенченя И.Н., Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Трохимец А.И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 35.
3. Сенченя И.Н., Фраш М.В., Казанский В.Б. // Там же. 1994. Т. 35. № 1. С. 63.
4. Kazansky V.B., Senchenya I.N. // J. Catal. 1989. V. 119. №1. P. 108.
5. Pelmeshnikov A.G., Morosi G., Gamba A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 5. P. 2241.
6. Kogelbauer A., Grundling C., Lercher J.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 5. P. 1852.
7. Limtrakul J., Onthong U. // J. Mol. Struct. 1997. V. 435. №2. P. 181.
8. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 132.
9. Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1492.
10. Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1620.
11. Jaguar 3.5. Schrodinger Inc. Portland. OR. 1998.
12. Nusreter E., Blöchl P.E., Schwarz K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. № 2. P. 175.
13. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.R. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 2095.
14. Kubelková L., Nováková J., Nedomová K. // J. Catal. 1990. V. 124. № 2. P. 441.
15. Pires J., Carvalho A., de Carvalho M.B. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 43. № 3. P. 277.
16. Lee C.-C., Gorte R.J., Farneth W.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 19. P. 3811.
17. Gale J.D., Shah R., Payne M.C. et al. // Catal. Today. 1999. V. 50. № 3–4. P. 525.
18. Haase F., Sauer J. // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 35–36. P. 379.
19. Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия. 1981. 264 с.
20. Mirth G., Lercher J.A., Anderson M.W., Klinowski J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 17. P. 3039.
21. Busca G., Rossi P.F., Lorenzelli V. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 25. P. 5433.
22. De Vito D.A., Gilardoni F., Kiwi-Minsker L. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 469. № 1–3. P. 7.
23. Chung J.S., Bennett C.O. // J. Catal. 1985. V. 92. № 1. P. 173.
24. Forestor T.R., Howe R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 17. P. 5076.
25. Wang W., Seiler M., Hunger M. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 50. P. 12553.
26. Ivanova I.I., Pomakhina E.B., Rebrov A.I. et al. // J. Catal. 2001. V. 203. № 2. P. 375.
27. Serrallach A., Meyer R., Günthard H.H. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 52. № 1. P. 94.

СЖИМАЕМОСТЬ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ  
И СТРУКТУРА СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ БЕНЗОЛА

© 2005 г. Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович

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

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Предложена модель структуры спиртовых растворов бензола. На основе анализа адиабатической сжимаемости, степени деполаризации и коэффициента светорассеяния трех систем: бензол – изопропанол, бензол – изобутанол, бензол – *втор*-бутанол сделано предположение об их микрогетерогенной структуре, которая стабилизируется системой специфических межмолекулярных контактов.

Растворы бензола с нормальными спиртами исследуются различными физико-химическими методами. В частности, методом молекулярного светорассеяния было показано [1], что в этих системах большой вклад в интенсивность рассеяния света вносят флуктуации концентрации, которые обуславливают микрогетерогенную структуру этих растворов. Интерпретация результатов, полученных тем или другим методом, становится более корректной, если предлагаемая модель структуры описывает не одно, а несколько свойств системы.

Целью нашей работы является получение информации о структурных особенностях растворов бензола со спиртами, имеющими различную длину углеводородной цепочки (изопропанол  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , *втор*-бутанол  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) и различное положение ОН-группы в молекуле (изобутанол  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) из анализа адиабатической сжимаемости  $\beta_S(x)$  и молекулярного светорассеяния.

## Адиабатическая сжимаемость

Сжимаемость ( $\beta$ ) жидких растворов и их отдельных компонентов является важной термодинамической характеристикой, чувствительной к особенностям их структуры. Поэтому этот параметр часто используют при исследовании межмолекулярных взаимодействий в бинарных жидких системах. В частности, адиабатическая сжимаемость ( $\beta_S = 1/\rho v^2$ , где  $\rho$  – плотность,  $v$  – скорость ультразвука) легко определяется экспериментально, поскольку зависит только от плотности раствора и скорости ультразвука. Анализ концентрационной зависимости этой характеристики  $\beta_S(x)$  дает возможность проследить за изменениями структуры раствора при увеличении концентрации того или иного компонента. Можно процитировать большое количество статей, в которых для указанной выше цели используется параметр  $\beta_S$ . Так, авторы [2, 3] показали большую информативность анализа  $\beta_S(x)$  для понимания межмо-

лекулярного взаимодействия в системах *о*-дихлорбензол – нормальные спирты (от 1-бутанола до 1-октанола) и *о*-дихлорбензол – изоспирты (изопропиловый, изобутиловый, изопентилловый).

Поскольку  $\beta_S = 1/\rho v^2$ , то наша задача сводилась к определению плотности растворов и скорости ультразвука в них. Измерения проводились при 25°C. Плотность определялась пикнометрическим методом с точностью  $\pm 4 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц с погрешностью  $\pm 0.1$  м/с. Измерения скорости ультразвука проводились на установке, созданной Белоогольским с сотр. [4]. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости  $\beta_S(\varphi_2)$  изучаемых в данной работе систем: бензол – изопропанол, бензол – изобутанол, бензол – *втор*-бутанол показаны на рис. 1. Видно, что до концентрации спиртов  $\varphi_2 \approx 0.2$  об. долей,  $\beta_S$  имеет одинаковую величину, что говорит о независимости гомомолекулярного взаимодействия от структуры молекул спирта. При дальнейшем увеличении концентрации спирта значение  $\beta_S$  значительно больше в системе бензол – изопропанол, чем в растворах  $\text{C}_6\text{H}_6$  с изомерами бутанола. Кроме того, для растворов бензол – изопропанол зависимость  $\beta_S(\varphi_2)$  почти линейна, тогда как в растворах  $\text{C}_6\text{H}_6$  с изомерами бутанола она значительно отклоняется от линейности. В области больших концентраций спирта уменьшение  $\beta_S$  происходит в последовательности изопропанол – изобутанол – *втор*-бутанол. Небольшие значения  $\beta_S$  для растворов с *втор*-бутанолом, по-видимому, свидетельствуют о том, что увеличение алкильного радикала и среднее положение ОН-группы увеличивают межмолекулярное взаимодействие.

Более детальную картину изменений структуры в указанных системах можно получить, анализируя избыточную часть сжимаемости ( $\beta_S^E$ ) [5].

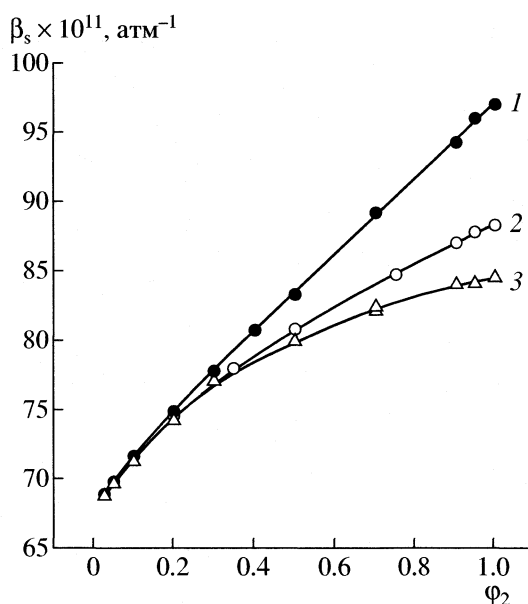


Рис. 1. Концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости в системах бензол – изопропанол (1), бензол – изобутанол (2), бензол – *втор*-бутанол (3);  $\phi_2$  – объемная доля спирта.

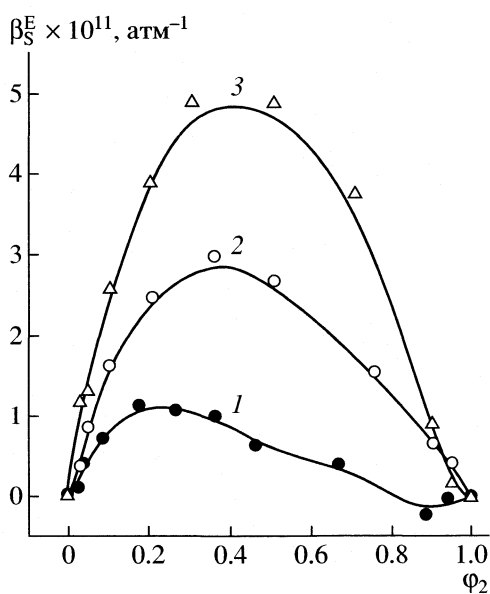


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточной адиабатической сжимаемости в системах бензол–спирт. Обозначения см. рис. 1.

Для определения избыточной сжимаемости использовалось соотношение

$$\beta_S^E = \beta_S - (\phi_1 \beta_{S1} + \phi_2 \beta_{S2}), \quad (1)$$

где  $\beta_S$  – адиабатическая сжимаемость раствора,  $\beta_{S1}$  и  $\beta_{S2}$  – адиабатические сжимаемости чистых компонентов,  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – их концентрации, выраженные в объемных долях. Для исследуемых растворов значения  $\beta_S$  при 25°C представлены в табл. 1. Эмпирически установлено, что если в растворе гомомолекулярное взаимодействие больше чем гетеромолекулярное, то  $\beta_S^E$ , как и другие избыточные термодинамические функции (энтальпия, мольный объем и др.), имеет положительное значение, в противном случае – отрицательное (см., например, [6]). В рассматриваемых нами системах  $\beta_S^E > 0$  во всей концентрационной области (рис. 2). Зависимость  $\beta_S^E(\phi_2)$  проходит через максимум, который смещается в сторону меньших концентраций и уменьшается по величине при переходе от растворов *втор*-бутанола, к растворам изобутанола и изопропанола. В последнем случае  $\beta_S^E$  мало, меньше единицы. Мы предлагаем следующую интерпретацию концентрационной зависимости  $\beta_S^E(\phi_2)$ :

1) при малых концентрациях спирта в бензоле, поскольку взаимодействие спирт – бензол мало, структура растворов определяется, в основном, агрегатами молекул  $C_6H_6$ ;

2) с дальнейшим ростом концентрации молекул спирта их агрегаты за счет специфических межмолекулярных контактов (водородной связи), группируясь, способствуют образованию микрогетерогенности [7, 8], спровоцированной окружением молекул  $C_6H_6$ ;

3) при больших концентрациях спирта основным элементом структуры раствора являются агрегаты, созданные за счет водородных связей молекул спирта.

Описанная картина лучше всего проявляется для растворов бензол – *втор*-бутанол, т.е. для случая, когда группа OH находится в конце алкильного радикала, так как для этой системы величина  $\beta_S^E$  максимальна в области средних концентраций. Представляет интерес с помощью предлагаемой модели структуры спиртовых растворов бензола описать результаты эксперимента, полученные другим независимым методом, например, методом молекулярного рассеяния света.

#### Молекулярное светорассеяние

Измерения степени деполаризации  $\Delta_u$  и коэффициента молекулярного светорассеяния  $R_0$  проводились также при 25°C. Условия эксперимента и установка подробно описаны в работе [9]. Результаты измерений показателя преломления, степени деполаризации и общего коэффициента молекулярного светорассеяния приведены в табл. 2. Все эти величины определены при длине волны падающего излучения 536 нм.



**Таблица 1.** Плотность ( $\rho$ ), скорость ультразвука ( $v$ ), мольный объем ( $V$ ) и адиабатическая сжимаемость ( $\beta_S$ ) для спиртовых растворов бензола при 25°C; ( $x_2$  – концентрация спирта)

$x_2$ , мол. доли	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$v$ , м/с	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\beta_S \times 10^{11}$ , атм <sup>-1</sup>
Бензол – изопропанол				
0.00	0.87375	1300.0	89.410	67.9
0.03	0.8705	1292.5	89.300	68.8
0.05	0.8687	1285.5	89.330	69.7
0.10	0.8644	1272.0	89.250	71.5
0.20	0.8551	1249.3	88.050	74.9
0.30	0.8463	1232.1	86.85	77.8
0.40	0.8372	1216.8	85.56	80.7
0.50	0.8287	1203.8	85.44	83.3
0.70	0.8088	1177.4	82.65	89.0
0.90	0.7925	1156.5	78.61	94.3
0.95	0.7873	1150.4	77.91	96.0
1.00	0.7828	1145.0	76.96	97.5
Бензол – изобутанол				
0.00	0.87375	1300.0	89.140	67.9
0.03	0.8707	1292.4	89.580	68.8
0.05	0.8689	1285.0	89.677	69.7
0.10	0.8646	1271.4	89.890	71.5
0.20	0.8560	1252.7	90.327	74.4
0.35	0.8440	1232.3	90.900	78.0
0.50	0.8328	1219.0	91.402	80.8
0.75	0.8156	1202.6	92.104	84.8
0.90	0.8053	1194.8	92.540	87.0
0.95	0.8020	1191.7	92.668	87.8
1.00	0.7986	1190.5	92.882	88.4
Бензол – втор-бутанол				
0.00	0.87375	1300.0	89.410	67.9
0.03	0.8705	1287.3	89.665	69.3
0.05	0.8685	1285.5	89.718	69.7
0.10	0.8641	1273.0	89.943	71.4
0.20	0.8557	1254.3	90.359	74.4
0.30	0.8477	1237.6	90.729	77.4
0.50	0.8331	1224.6	91.370	80.3
0.70	0.8203	1216.3	91.820	82.7
0.90	0.8084	1213.9	92.182	83.9
0.95	0.8062	1214.3	92.186	84.2
1.00	0.8027	1210.1	92.292	85.0

**Таблица 2.** Показатель преломления ( $n$ ), степень депolarизации ( $\Delta_u$ ), коэффициент молекулярного рассеяния света ( $R_o$ ), изотермическая сжимаемость ( $\beta_t$ ) для спиртовых растворов бензола при 25°C

$x_2$ , мол. доли	$n$ ( $\lambda = 546$ нм)	$\Delta_u$	$R_o \times 10^6$ , см <sup>-1</sup>	$\beta_t \times 10^{11}$ , атм <sup>-1</sup>
Бензол – изопропанол				
0.03	1.4998	0.44	14.8	92.5
0.05	1.4973	0.42	13.1	93
0.10	1.4913	0.37	14.6	95
0.20	1.4793	0.29	16.2	98
0.30	1.4672	0.23	17.4	101
0.40	1.4551	0.21	16.8	104
0.50	1.4429	0.20	16.2	107
0.70	1.4146	0.11	8.5	116
0.90	1.3914	0.09	6.9	122
0.95	1.3845	0.08	5.6	123
1.00	1.3775	0.07	4.1	127
Бензол – изобутанол				
0.03	1.4995	0.40	16.3	94
0.05	1.4968	0.40	15.5	95
0.10	1.4909	0.37	16.3	96
0.20	1.4794	0.31	17.0	97
0.35	1.4629	0.23	18.0	99
0.50	1.4470	0.23	16.6	101
0.75	1.4213	0.10	7.8	104
0.90	1.4063	0.09	3.9	105
0.95	1.4013	0.09	4.2	105
1.00	1.3970	0.08	3.8	105
Бензол – втор-бутанол				
0.00	1.5018	0.42	16.0	96.5
0.03	1.4988	0.40	16.4	97.5
0.05	1.4965	0.39	16.7	99
0.10	1.4904	0.33	16.7	102
0.20	1.4786	0.285	17.2	106
0.30	1.4675	0.25	17.3	112
0.50	1.4454	0.18	15.3	116
0.70	1.4255	0.15	11.8	119
0.90	1.4064	0.11	4.9	121.6
0.95	1.4014	0.09	4.6	121.5
1.00	1.3962	0.07	4.7	100

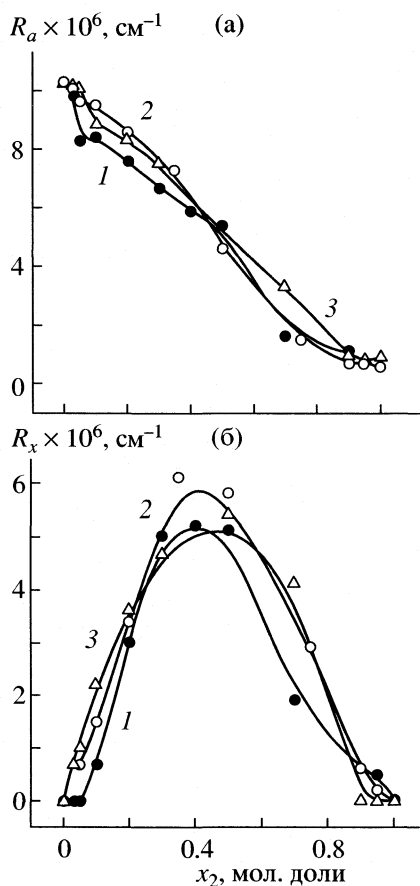


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов рассеяния на флуктуациях ориентации молекул (а) и на флуктуациях концентрации (б) для систем бензол-изопропанол (1), бензол-изобутанол (2), бензол-*втор*-бутанол (3),  $x_2$  – концентрация спирта.

Из общего коэффициента рассеяния  $R_0$  были выделены анизотропный ( $R_\alpha$ ) и изотропный ( $R_{is}$ ) вклады с помощью соотношения

$$R_0 = R_{is} + R_\alpha. \quad (2)$$

Для растворов величина  $R_{is}$  представляет собой сумму двух частей: рассеяния на флуктуациях плотности  $R_p$  и рассеяния на флуктуациях концентрации  $R_x$ . Отметим, что коэффициент рассеяния на флуктуациях концентрации  $R_x$  определялся как

$$R_x = R_0 - R_\alpha - R_p, \quad (3)$$

а коэффициент  $R_p$  рассчитывался с помощью эмпирического соотношения

$$R_p = R_{p_1} \varphi_1 + R_{p_2} \varphi_2, \quad (4)$$

где  $R_{p_1}$  и  $R_{p_2}$  – коэффициенты рассеяния света на флуктуациях плотности в чистых компонентах,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – их объемные доли.

Зависимости  $R_\alpha(x_2)$  и  $R_x(x_2)$  представлены на рис. 3. Видно, что характерную для бензольных

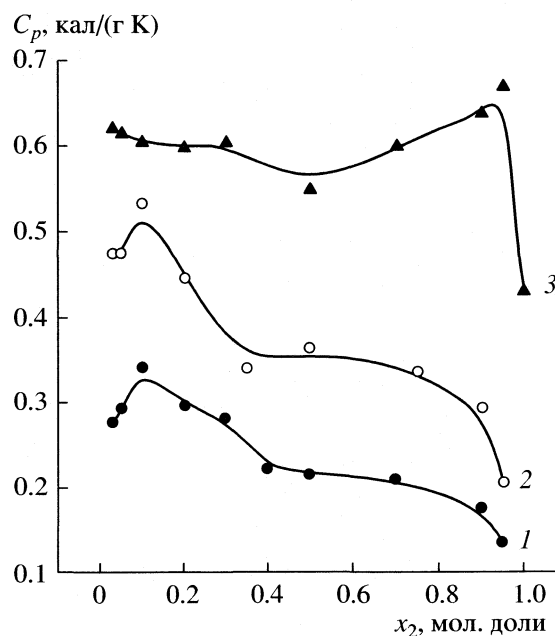


Рис. 4. Концентрационные зависимости изобарной теплоемкости в системах бензол-спирт. Обозначения см. рис. 3.

растворов спиртов зависимость интегральной интенсивности светорассеяния от концентрации с максимумом  $\sim 0.5$  мол. доли (см. табл. 2) дают именно долгоживущие флуктуации концентрации, а не флуктуации анизотропии поляризуемости молекул с временем жизни  $\approx 10^{-12}$  с. Для изучаемых в данной работе растворов характеристика

$$R_\alpha = \frac{13}{6} R_0 \Delta / (1 + \Delta)$$

не является структурочувствительным параметром (рис. 3а). С ростом концентрации спирта  $R_\alpha$  монотонно уменьшается от величины  $10.2 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , характерной для бензола, до величины  $1.0 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , одинаковой для всех спиртов.

Что касается вклада в интенсивность светорассеяния  $R_x$ , то максимум на кривой  $R_x(x_2)$  (рис. 3б) сдвигается в сторону меньших концентраций спирта в той же последовательности, что и максимум на кривой  $\beta_S^E(\varphi_2)$ : *втор*-бутанол – изобутанол – изопропанол. Более того, если для первых двух систем спиртов зависимости  $\beta_S^E(\varphi_2)$  и  $R_x(x_2)$  имеют вид параболы, то для системы бензол – изопропанол при концентрации изопропанола выше 0.6 мол. доли наблюдается отклонение от этой зависимости. Поскольку флуктуации концентрации генетически связаны с микрогетерогенностью, то зависимость  $R_x(x_2)$  полностью подтверждает предлагаемую нами модель структуры спиртовых растворов бензола.

*Изобарная теплоемкость*

Изобарная теплоемкость  $C_p$  рассчитывалась по формуле

$$C_p = \alpha^2 T / \rho (\beta_t - \beta_s), \quad (5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения раствора,  $\beta_t$  – изотермическая сжимаемость. Для определения  $\alpha$  плотность измерялась не только при 25°C, но и при 30 и 35°C. Изотермическая сжимаемость определялась по уравнению Эйнштейна – Смолуховского

$$\beta_t = R_p / (\pi^2 / 2 \lambda^4) k T (\rho dn^2 / \rho dr)^2, \quad (6)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $R_p$  – коэффициент рассеяния на флуктуациях плотности, рассчитываемый по (4). Производная  $(\rho dn^2 / \rho dr)^2$  определялась из соотношения Эйкмана

$$(\rho dn^2 / \rho dr)^2 = 2n(n + 0.4)(n^2 - 1) / (n^2 + 0.8n + 1). \quad (7)$$

Значения  $\beta_t$  приведены в табл. 2, а значения  $\beta_s$  в табл. 1.

Концентрационная зависимость изобарной теплоемкости  $C_p(x)$  для всех трех систем растворов представлена на рис. 4. Видно, что величина теплоемкости  $C_p$  в системах бензол – спирт изменяется в такой же последовательности, что и  $\beta_s^E$ , т.е.  $C_p$  растворов с изопропанолом меньше  $C_p$  растворов с изобутанолом и меньше  $C_p$  растворов с втор-бутанолом. На зависимости  $C_p(x)$  можно выделить три концентрационных интервала: при малых концентрациях того или другого компо-

нента (бензола или спирта)  $C_p$  растет (за исключением растворов бензол – втор-бутанол при малых концентрациях втор-бутанола), а в области средних концентраций мало зависит от  $x$ . Этот факт является еще одним подтверждением корректности предложенной нами модели изменений структуры спиртовых растворов бензола.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32882).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ. 1977. 320 с.
2. Vijayalakshmi T.S., Naidi P.R. // Indian J. Pure Applied Phys. 1990. V. 28. P. 215.
3. Kumar V.C., Sreenivasulu B., Naidi P.R. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 71.
4. Белогольский В.А., Оводов Г.И., Саморукова Л.М. и др. // Заявка на изобр. № 92000526, дата публ. 20.12.1996.
5. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир. 2002. 459 с.
6. Tamura K., Ohomuro K., Murakami S. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 859.
7. D'Arrigo G., Mallamace F., Micali N. et al. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 4. P. 2578.
8. Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 99.
9. Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 2180.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.934:577.112.34

КИНЕТИКА ГИДРАТАЦИИ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2 × 8  
В ФОРМЕ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2005 г. Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева

Воронежский государственный университет

E-mail: kris\_SL\_TN@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2004 г.

Методом изопиестирования при  $a_w = 0.980$  изучена кинетика сорбции воды катионообменником КУ-2 × 8 в Н-форме и насыщенным аминокислотами. Установлено, что присутствие аминокислоты в фазе сорбента приводит к уменьшению набухаемости ионита, уменьшению скорости и изменению механизма процесса гидратации. Для сульфокатионита в форме аминокислот получен ряд набухаемости, который совпадает с рядом гидрофобности аминокислот.

Закономерности транспорта растворителя, основного компонента любой ионообменной системы, определяют кинетический режим сорбционного процесса [1]. Изучение кинетики поглощения растворителя катионитом в различных ионных формах может быть использовано для описания влияния гидратации на транспортные свойства аминокислот.

Процесс взаимодействия катионита и молекул воды с кинетической точки зрения можно рассматривать как простую гетерогенную реакцию, так как химическое превращение в данной системе происходит как в пределах реакционной зоны, так и на реакционной поверхности раздела взаимодействующих фаз [2]. Химические реакции в системе, включающей хотя бы один твердый реагент, характеризуются специфическими кинетическими закономерностями, которые определяются механизмом реакции и совокупностью кинетических параметров ее отдельных стадий.

В данной работе представлены результаты изопиестического исследования кинетики сорбции воды сульфокатионитом в форме фенилаланина ( $\text{Phe}^+$ ), тирозина ( $\text{Tyr}^+$ ), триптофана ( $\text{Trp}^+$ ) и гистидина ( $\text{His}^+$ ). В качестве сравнения использован сульфокатионообменник в Н-форме.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию аминокислот (фирмы “Реанал”) сульфокатионитом КУ-2 × 8 осуществляли в динамических условиях по методике [3] со скоростью 1 мл/мин при 294 К из растворов с  $\text{pH} \approx \text{pI}$ , когда аминокислота присутствует в растворе в виде биполярного иона.

Для насыщения сульфокатионита аминокислотами использовали 0.002 М раствор тирозина (вследствие его малой растворимости), 0.1 М раствор фенилаланина, 0.1 М раствор гистидина и

0.02 М раствор триптофана. Раствор аминокислоты пропускали до установления равенства концентраций в поступающем и вытекающем растворах. Концентрацию аминокислоты в растворе определяли спектрофотометрически [4].

Кинетику сорбции воды изучали методом изопиестирования [5] при активности воды в паре ( $a_w$ ), равной 0.980, и температуре  $294 \pm 0.5$  К. Образцы катионита, выдержанные над  $\text{CaCl}_2$ , а затем над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянной массы, приводили в изопиестическое равновесие с насыщенным раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Количество сорбированного растворителя определяли методом гравиметрии. Образцы ионита периодически взвешивали в течение всего времени установления равновесия. По изменению массы сорбента рассчитывали степень достижения равновесия ( $\alpha$ ) в момент времени  $\tau$ :

$$\alpha = n_\tau / n_\infty,$$

где  $n_\tau$  – количество сорбированной воды в данный момент времени  $\tau$  (моль воды на одну сульфогруппу катионообменника);  $n_\infty$  – количество сорбированной воды при достижении равновесия в системе вода–ионообменник.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определено максимальное количество молекул воды (в расчете на одну сульфогруппу сульфокатионита КУ-2 × 8), поглощенных катионообменником в различных ионных формах, в области предельного набухания ( $\alpha_w = 0.980$ ). Установлено, что внедрение аминокислоты в фазу сорбента вызывает уменьшение гидратационной способности ионита. Наибольшее количество воды поглощается катионитом КУ-2 × 8 в Н-форме, а наименьшее в  $\text{Trp}$ -форме. Исследуемые образцы катионита по набухаемости можно расположить в следу-

ющий ряд: Н-форма > His-форма > Tyr-форма > > Phe-форма > Trp-форма. Полученный ряд соответствует ряду гидрофобности аминокислот [6]. Значительные различия в гидратационной способности сульфокатионита в Н-форме и содержащего аминокислоту обусловлены появлением энергетически неравноценных активных центров в фазе сорбента, а также образованием дополнительных связей в результате нековалентного взаимодействия в системе катионит–аминокислота, увеличивающих жесткость структуры ионита [7].

Кинетические кривые установления сорбционного равновесия в системе сульфокатионообменник–аминокислота–вода однотипны для всех исследованных образцов и характеризуются максимальной скоростью превращения в начальный момент времени (рис. 1а). При дальнейшем протекании процесса скорость реакции монотонно падает. Полученную зависимость  $\alpha-f(\tau)$  далеко не всегда можно описать простой функцией. Вместе с тем, основную часть кинетической кривой часто удается выразить уравнением типа

$$\alpha = k\tau^n,$$

где  $n$  может изменяться в широких пределах (от 0.125 до 22.8 – для исследованных реакций) [8].

Математическую обработку кинетических данных выполняли с использованием кинетических уравнений, основанных на конкретных моделях твердофазного взаимодействия [9]. Эти модели можно разделить на три группы соответственно предположению о природе лимитирующей стадии процесса. В качестве лимитирующей рассматривали: а) объемную диффузию молекул воды через слой продукта реакции; б) взаимодействие молекул воды с активными центрами в реакционной зоне на границе раздела фаз; в) образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции.

Можно предположить, что скорость реакции гидратации на начальном этапе определяется взаимодействием молекул воды с функциональными группами катионообменника и аминокислоты с образованием новых неоднородных активных центров в фазе ионита, а также может контролироваться либо реакцией на межфазной границе, либо диффузией молекул воды в фазу ионообменника.

Для установления лимитирующей стадии процесса гидратации сульфокатионита КУ-2 × 8 использовали различные критерии, взятые из соответствующих теорий формальной кинетики [1, 10]. Из совокупности кинетических уравнений выбирали такое, которое в заданной области степени завершения процесса давало минимальное значение дисперсии, т.е. описывало процесс в системе на данном этапе с максимальной вероятностью

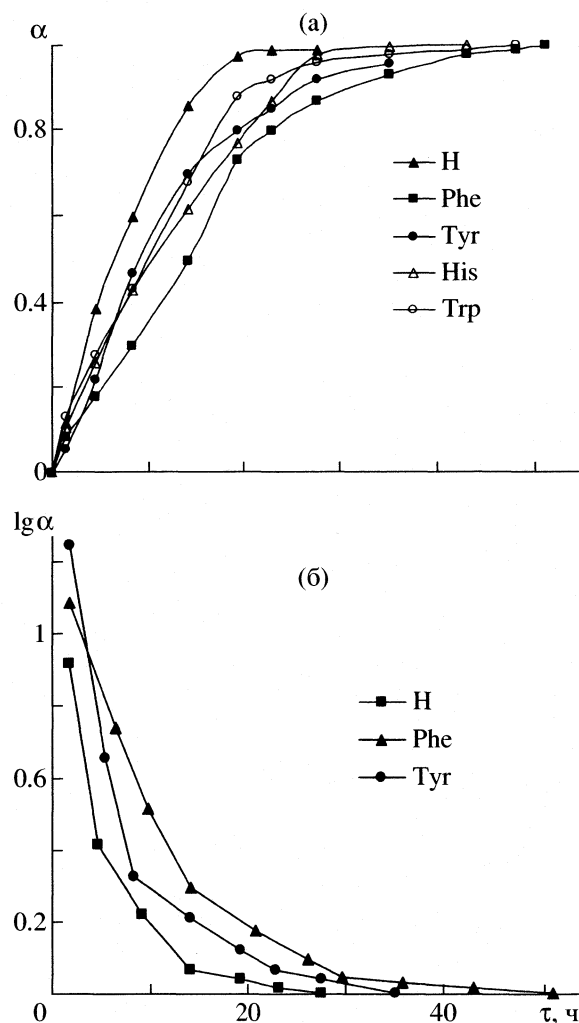


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды катионитом КУ-2 × 8 в различных ионных формах в координатах  $\alpha$  от  $\tau$  (а) и  $-\lg \alpha - \tau$  (б).

[11]. Для каждой стадии, лимитирующей процесс в определенном интервале  $\alpha$ , оценивали кинетические характеристики, используя зависимость  $-\lg g(\alpha)$  от  $\tau$ , где  $g(\alpha)$  – функция, описывающая процесс на разных ступенях взаимодействия. Для более четкого установления интервала  $\alpha$  использовали кривую в координатах  $-\lg \alpha - \tau$  (рис. 1б). Полученные кривые указывают на три кинетически неравноценные формы связи воды и предполагают различную скорость гидратации.

В таблице представлены значения кинетических параметров процесса при различных  $\alpha$  и дисперсия в области линейной функции  $g(\alpha)$ . Согласно полученным результатам, поглощение воды на начальном этапе процесса для катионита КУ-2 × 8 в Н-форме лимитирует химическая стадия, т.е. влияние транспортных характеристик относитель-

Кинетические характеристики гидратации катионообменника КУ-2х8, насыщенного цвиттер-ионами различных аминокислот ( $a_w = 0.980$ )

$\Delta\alpha$	Функция	$\bar{n}$ , моль/г-экв	$\bar{D} \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$k \times 10^2$ , с <sup>-1</sup>	$D \times 10^3$
Н-форма					
0.07–0.28	I	3.7	–	9.5	0.01
0.28–0.86	II	3.3	–	4.6	3.07
0.86–0.99	III	1.7	8.28	–	2.00
Phe-форма, $\bar{Q}_{AK} = 5.3$					
0.06–0.53	III	1.7	4.79	–	1.64
0.53–0.90	I	1.6	–	1.4	1.00
0.90–0.99	II	0.6	–	0.8	0.99
Tyr-форма, $\bar{Q}_{AK} = 2.3$					
0.08–0.45	III	1.8	6.71	–	0.12
0.45–0.85	I	2.0	–	2.9	1.10
0.85–0.99	II	0.7	–	1.7	1.80
Trp-форма, $\bar{Q}_{AK} = 4.2$					
0.11–0.37	III	1.3	6.56	–	1.20
0.37–0.88	I	1.1	–	1.1	0.15
0.88–0.99	II	0.6	–	0.3	0.41
His-форма, $\bar{Q}_{AK} = 4.8$					
0.07–0.28	III	1.8	5.40	–	2.12
0.28–0.90	I	1.8	–	3.2	1.48
0.90–0.99	II	1.2	–	1.9	0.74

Обозначения:  $\bar{Q}_{AK}$ , мг-экв/г – обменная емкость сульфокатионообменника КУ-2х8 по аминокислоте; I–III – виды функции  $g(\alpha)$ :  $-\lg(1-\alpha)^{1/3}$ ,  $1-(1-\alpha)^{1/3}$ ,  $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$  соответственно;  $D$  – дисперсия.

но мало. В интервале  $\alpha$  от 0.07 до 0.28 процесс описывается уравнением Авраами–Ерофеева [9]

$$-\lg(1-\alpha)^{1/n} = k\tau,$$

где  $n$  – параметр, зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей. Кинетическое уравнение, для которого область линейности сопровождается минимальной дисперсией, имеет вид

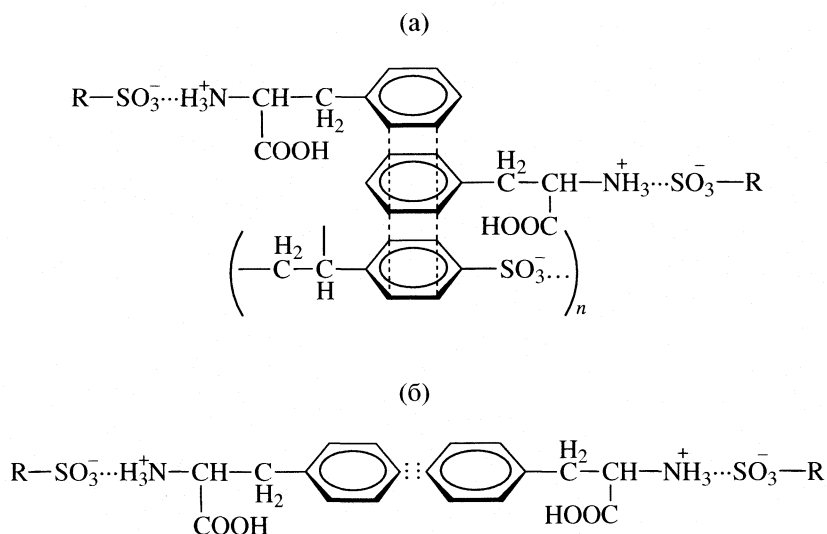
$$g(\alpha) = -\lg(1-\alpha)^{1/3}.$$

Различие хода кинетических кривых, описывающих гидратацию катионита, содержащего аминокислоту, предполагает изменение кинетических характеристик процесса. Присутствие аминокислоты в фазе сульфокатионита КУ-2 × 8 приводит к изменению механизма процесса поглощения молекул воды на первой ступени. Характерно более раннее диффузионное ограничение для КУ-2 × 8, насыщенного цвиттер-ионами аминокислот. Известно [1], что сорбция аминокислот в виде биполярных ионов по ионообменному механизму осуществляется как с выделением, так и без выделения ионов водорода в рас-

твор. Однако в фазе сшитого катионообменника возможно образование ассоциатов аминокислоты за счет полифункциональных взаимодействий. Возникающие транспортные затруднения могут быть обусловлены эффектом дополнительного сшивания катионита за счет слабых взаимодействий матрицы сульфокатионита с боковым радикалом аминокислоты и образования ассоциатов аминокислоты в фазе сорбента. На рис. 2 представлена схема образования таких структур в системе фенилаланин–катионообменник без учета гидратации.

Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии для начального участка кинетической кривой в случае сульфокатионообменника в аминокислотной форме. Установлено, что данные характеристики изменяются в зависимости от ионной формы сульфокатионита. Наибольший эффективный коэффициент диффузии характерен для КУ-2 × 8 в форме тирозина, наименьший – в форме фенилаланина.

Процесс сорбции воды ионообменником КУ-2 × 8 в Н-форме на второй ступени в области  $\alpha$  от



**Рис. 2.** Схема взаимодействий в системе фенилаланин–катионообменник КУ-2 × 8: а) взаимодействие матрицы сульфокатионита с боковым радикалом аминокислоты; б) образование ассоциатов аминокислоты в фазе сорбента.

0.28 до 0.86 описывается уравнением реакции на межфазной границе

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3},$$

для которого область линейности сопровождается минимальной дисперсией. Это означает, что диффузия молекул воды через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, локальное равновесие на границе раздела фаз отсутствует, а скорость процесса определяется величиной доступной межфазной поверхности реагентов [8]. В пользу данной модели говорят сведения об увеличении плотности упаковки цепей полимера при малом содержании молекул воды в фазе ионообменника [12].

Сорбцию воды сульфокатионитом КУ-2 × 8 в аминокислотной форме на этом этапе лимитирует химическая стадия, т.е. взаимодействие молекул воды с активными центрами, и процесс гидратации описывается уравнением Аврами–Ерофеева. Более раннее проявление химической стадии характерно для катионита в His-форме, а более позднее в Phe-форме. Наличие аминокислоты в фазе катионообменника приводит к заметному уменьшению скорости сорбции молекул воды на этой ступени по сравнению с сульфокатионитом в H-форме. Присутствие гистидина в КУ-2 × 8 понижает скорость процесса в 1.4 раза, а присутствие триптофана – в 4.2 раза. Такое различие в значениях скорости процесса может быть обусловлено, как размером бокового радикала, так и более выраженными гидрофобными свойствами аминокислоты [13], что находит подтверждение в значительном уменьшении гидратационной способности катионообменника в форме триптофана. Образование надмолекулярных структур воз-

можно при больших концентрациях аминокислоты в фазе сорбента, что приводит к значительной дегидратации сорбента и может рассматриваться по аналогии с увеличением степени сшивки [14].

На конечной ступени гидратации сульфокатионита в H-форме в интервале  $\alpha$  от 0.86 до 0.99 наблюдается переход к диффузионному механизму, лимитирующей стадией является перенос растворителя через поры и каналы ионообменника. Эта стадия процесса описывается уравнением трехмерной диффузии

$$g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2.$$

Поглощение воды на конечном этапе гидратации для катионита, насыщенного различными аминокислотами, протекает по модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз. Для катионита в форме аминокислоты активными центрами наряду с фиксированными группами становятся новые полярные и заряженные группы (:N, =NH, -NH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -OH, -COOH, -COO<sup>-</sup>). Формирование структуры воды под влиянием гидрофобного радикала, полярных и ионных групп аминокислоты и сопутствующие конфигурационные ограничения для молекул растворителя обуславливают изменение механизма процесса гидратации на данном этапе.

Таким образом, присутствие аминокислоты в фазе ионита приводит к уменьшению равновесной сорбционной емкости (количество молекул воды на г-экв сорбента) и изменению механизма гидратации на каждой стадии процесса. Можно утверждать, что одним из основных факторов, определяющих изменение механизма и кинетических характеристик процесса гидратации, для катионообменника, содержащего аминокислоту, является

участие аминокислоты за счет межмолекулярных связей по типу сорбат–сорбат и сорбат–сорбент в разнообразных надмолекулярных образованиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Наука, 1969. С. 336.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИНЛИТ, 1962. 490 с.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. 208 с.
4. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в физической химии. Л.: Химия, 1986. 186 с.
5. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
6. Nozaky Y., Tanford C. // J. Biol.Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
7. Селеменов В.Ф., Котова Д.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1130.
8. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 47.
9. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 172.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 544 с.
11. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Кравченко Т.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1854.
12. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
13. Самсонов Г.В., Пасечник В.А. Ионный обмен и набухание ионитов // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 7. С. 1257–1293.
14. Абросимов В.К., Агафонов Ф.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 403.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ КОЛЛОИДНОГО ЗОЛОТА  
ЭЛЕКТРИЗОВАННЫМИ ОБРАЗЦАМИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2005 г. А. А. Ходяков, В. В. Громов, О. А. Хлебникова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: gromov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 19.04.2004 г.

Исследованы закономерности адсорбции гидрозоля золота из водных растворов образцами поливинилхлорида (ПВХ), предварительно поляризованными в постоянном электрическом поле. Установлено, что электризация оказывает существенное влияние на адсорбционные свойства поливинилхлорида: количество отрицательно заряженных частиц коллоидного золота, адсорбированных поляризованными образцами ПВХ, возрастает как минимум в 10 раз. Определены условия экспериментов, при которых электризация ПВХ оказывает наибольшее влияние на адсорбцию отрицательно заряженных частиц гидрозоля золота.

Объемный электрический заряд, возникающий при воздействии на диэлектрики электрического поля или ионизирующего излучения, существенным образом влияет на различные физико-химические свойства неорганических и полимерных материалов [1–3]. Однако сведений о воздействии объемной электризации на адсорбционные свойства полимеров в литературе крайне мало [1, 3].

В данной работе исследовано влияние объемной электризации на адсорбцию частиц коллоидного золота поляризованными образцами поливинилхлорида (ПВХ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов был использован поливинилхлорид в форме плоских пластинок, содержащий примеси поверхностно-активных веществ [4], присутствие которых приводило к эффективному смачиванию жидкостью образцов полимера. Толщина образцов ПВХ составляла 0.35 мм.

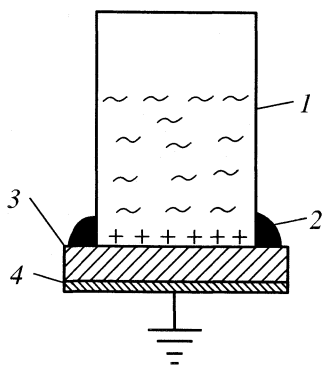
Электризация образцов ПВХ проводилась в постоянном электрическом поле (блокирующие электроды) напряженностью  $\sim 10^6$  В/м и при температуре стеклования поливинилхлорида, равной  $76^\circ\text{C}$ . После поляризации в таких условиях в течение 20 мин образцы ПВХ, находящиеся в электрическом поле, охлаждались до комнатной температуры. Величина поляризации (поляризационный заряд) контролировалась методом измерения термостимулированных токов деполяризации (регистрируемых при нагревании электризованных образцов) и методом “электроакустического зонда” [5, 6], позволяющего оценивать величину, знак и распределение заряда в исследуемых образцах. Чувствительность используемого “акустическо-

го” способа контроля заряда составляла  $10^5$  В/м или  $10^{-10}$  Кл/см<sup>2</sup>.

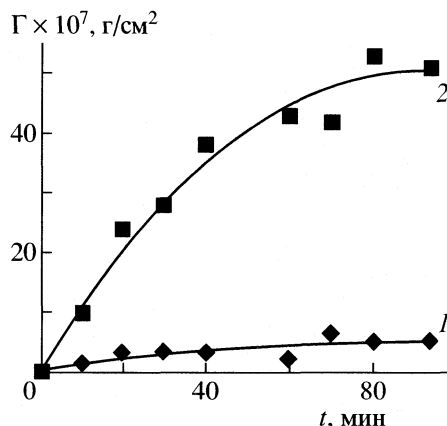
При использованном способе поляризации возникающая в электрическом поле ориентация диполей полярного полимера “замораживается”, и формируется состояние, аналогичное электретному [5, 7]. При этом на одной стороне полимерного образца (на поверхности) могут находиться преимущественно положительно заряженные фрагменты цепей полимера, на другой – отрицательно заряженные участки полимерной цепи. С помощью метода термотоков [5] установлено, что средняя величина плотности заряда поляризованных образцов ПВХ составляла  $\sim 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Наличие заряда у поляризованных образцов оценивалось также с помощью “электроакустического зонда”. Как и предполагалось, на противоположных сторонах образцов фиксируется разный по знаку и величине заряд, причем отрицательный заряд, как правило, был больше (на  $\sim 20\%$ ) положительного заряда. Величина поверхностной плотности положительного заряда составила  $\sim 1 \times 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup>. Как показали контрольные измерения, данный эффект был связан с наличием “биографического” электрического заряда образцов ПВХ.

Для корректной оценки степени поляризации ПВХ проводился контроль наличия в исходных неполяризованных образцах заряда “биографического происхождения”, который может формироваться при изготовлении полимера или его подготовке к исследованию (например, в процессе шлифовки, трения образцов–трибозлектризация и др.). В исходном ПВХ (на противоположных сторонах плоскопараллельных образцов) обнаружен избыточный отрицательный заряд “биографического происхождения”. Его поверхностная плот-



**Рис. 1.** Схема размещения образцов поливинилхлорида: 1 – стеклянный цилиндр с раствором гидрозоля золота, 2 – быстротвердеющий клей-гель “Контакт”, 3 – образец поливинилхлорида (поверхность с положительными зарядами находится в жидкой фазе), 4 – заземление внешней стороны образца поливинилхлорида.



**Рис. 2.** Кинетика сорбции частиц коллоидного золота ( $c_0 \cong 3.5 \times 10^{-6}$  г/мл) полностью погруженными в жидкую фазу поляризованными и неполяризованными образцами (1) и “монозаряженным” поливинилхлоридом с положительным зарядом поверхности (2).

ность составила  $\sim 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>, что на порядок меньше величины заряда поляризованных образцов. После термической обработки (отжиг при 80°C в течение 20 мин) заряд уменьшается на  $\sim 50\%$ . При больших значениях “биографического” заряда необходимо учитывать его вклад в конечную электризацию исследуемого объекта.

Для изучения влияния объемной поляризации ПВХ на процесс адсорбции в качестве адсорбата был выбран водный раствор гидрозоля золота, приготовленный с использованием цитрата калия [8]. Размер частиц раствора данного гидрозоля составлял 18–20 нм при концентрации  $6 \times 10^{-5}$  г/мл ( $3 \times 10^{-7}$  моль/мл), pH 7. В 1 мл указанного раствора содержалось  $\sim 1 \times 10^{10}$  отрицательно заряженных коллоидных частиц золота. Мицелла гидрозоля золота состоит из агрегатов Au, адсорбированных агрегатами отрицательно заряженных потенциалопределяющих ионов  $\text{AuCl}_2^-$  и противоионов  $\text{K}^+ - \{m[\text{Au}] \cdot n\text{AuCl}_2^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+$ .

Объем жидкой фазы в опытах равнялся 4 мл. Эксперименты проводились с изменением начальной концентрации гидрозоля золота  $c_0$  от  $1 \times 10^{-6}$  до  $9 \times 10^{-6}$  г/мл. Все опыты осуществлялись при (22°C) и перемешивании жидкой фазы. Поляризованные и неполяризованные в электрическом поле образцы полимера имели форму пластинок, общей площадью (площадь обеих поверхностей)  $\sim 5$  см<sup>2</sup> и толщиной 0.35 мм. Масса образцов в среднем не превышала 0.12 г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении адсорбции коллоидного золота поливинилхлоридом жидкая фаза заливалась в специальную ячейку, в которой находились образцы, контактирующие только одной из сторон

своей поверхности с водным раствором гидрозоля золота (рис. 1). Это позволяло определить влияние знака и величины заряда поверхности поляризованных образцов ПВХ на адсорбцию коллоидных частиц золота, так как в растворе коллоидного золота при такой организации эксперимента находился всегда “монозаряженный” сорбент. Площадь поверхности контактирующего с жидкой фазой образца составляла  $\sim 1$  см<sup>2</sup>. Кроме того, выполнялись также эксперименты, при которых образцы ПВХ погружались полностью в жидкую фазу.

Для контроля изменения концентрации коллоидного золота в жидкой фазе использовалось спектрофотометрическое определение содержания его частиц на длине волны 522 нм [7]. Количество адсорбированного полимером коллоидного золота оценивали по выражению:

$$\Gamma = (c_0 - c_p)V/s, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – количество адсорбированного коллоидного золота, г/см<sup>2</sup> полимера;  $c_0$  – исходная концентрация коллоидных частиц, г/мл;  $c_p$  – равновесная концентрация коллоидных частиц, г/мл;  $V$  – объем испытуемого раствора, мл;  $s$  – площадь поверхности образца полимера, см<sup>2</sup>. Погрешность определения величины адсорбции  $\Gamma$  составила  $\pm 33\%$ .

На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые изменения величины сорбции коллоидного золота неполяризованными и поляризованными в электрическом поле образцами ПВХ в условиях полного погружения пластинок полимера в жидкую фазу. Видно, что за  $\sim 60$  мин в данной системе уже устанавливается адсорбционное равновесие, причем величина сорбции ( $\Gamma$ ) в этих опытах оказалась одинаковой как для неполяризованных, так и для поляризованных образцов

ПВХ. Это объясняется тем, что при полном погружении предварительно поляризованного (электризованного) сорбента в жидкую фазу увеличение сорбции на положительно заряженной стороне поляризованного образца компенсируется полностью эквивалентным понижением сорбции на отрицательно заряженной противоположной поверхности пластинки ПВХ.

Для поляризованных “монозаряженных” образцов ПВХ с положительным знаком заряда поверхности (схема опытов приведена на рис. 1) величина сорбции значительно выше (рис. 2, кривая 2), чем для неэлектризованных образцов полимера (рис. 2, кривая 1). Было также установлено, что на отрицательно заряженной поверхности ПВХ коллоидные частицы гидрозоля золота почти не фиксируются ( $\Gamma \sim 0$ ).

Для условий опытов, соответствующих приведенной на рис. 1 схеме (положительно заряженная поверхность полимера контактирует с жидкой фазой), были построены равновесные изотермы сорбции в координатах: величина сорбции  $\Gamma$  – равновесная концентрация коллоидного золота  $c_p$  (рис. 3).

Как видно из полученных результатов, адсорбционная емкость  $\Gamma_s$  (величина  $\Gamma_s$ , определяемая на “плато” изотермы адсорбции) ПВХ с положительным зарядом поверхности составляет  $5.3 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> (рис. 3, кривая 2), а неполяризованных образцов изученного полимера –  $5.6 \times 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup> (рис. 3, кривая 1). Следовательно, величина “монозаряженного” ПВХ с положительным знаком заряда поверхности превосходит полученный для указанных неполяризованных образцов параметр  $\Gamma_s$  в ~10 раз.

При используемом в данной работе методе электризации ПВХ (поляризация во внешнем электрическом поле) происходит ориентация полярных фрагментов молекул полимера. В результате на одной из поверхностей плоского образца ПВХ формируется избыточный положительный заряд, а на противоположной – эквивалентный отрицательный заряд. Эти связанные заряды вносят определенный вклад в структуру двойного электрического слоя на границе твердая фаза-раствор. Так, дополнительный положительный заряд, появляющийся на поверхности ПВХ, компенсируется противоположно заряженными ионами в диффузной части двойного слоя, что проявляется в увеличении адсорбции отрицательно заряженных ионов из жидкой фазы, наблюдаемое в наших экспериментах. Полученные экспериментальные результаты позволяют оценить по измеренным величинам сорбции коллоидных частиц золота величину заряда поверхности ПВХ, наведенную в процессе поляризации.

Оценка плотности заряда поверхности ПВХ, обусловленного поляризацией образцов полиме-

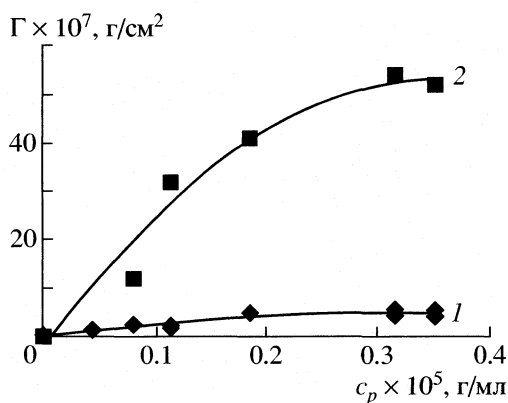


Рис. 3. Равновесные изотермы сорбции коллоидного золота неполяризованными образцами (1) и “монозаряженным” ПВХ с положительным зарядом поверхности (2) (схема опытов представлена на рис. 1; в контакте с жидкой фазой находится положительно заряженная поверхность поливинилхлорида).

ра. Согласно [8, 9], используемый в данной работе гидрозоль золота характеризуется следующими параметрами: размер отдельных частиц 18–20 нм; плотность заряда на поверхности частиц гидрозоля составляет  $3 \times 10^{14}$  единиц элементарного заряда на 1 см<sup>2</sup>; в 1 мл гидрозоля  $1 \times 10^{10}$  частиц; концентрация  $6 \times 10^{-5}$  г/мл.

Если принять, что увеличение адсорбции отрицательно заряженных частиц гидрозоля золота “монозаряженными” образцами ПВХ полностью определяется появлением на поверхности ПВХ положительного заряда (схема опытов представлена на рис. 1), то плотность данного заряда  $+Q$  (Кл/см<sup>2</sup>) можно определить по следующему выражению:

$$|+Q|, \text{ Кл/см}^2 = N_r |q_r|, \quad (2)$$

где  $N_r$  – увеличение частиц гидрозоля золота на поверхности поляризованного образца ПВХ (по сравнению с неполяризованным), частиц/см<sup>2</sup>;  $|q_r|$  – абсолютное значение заряда частицы гидрозоля, Кл. Значение  $N_r$  в свою очередь, равно

$$N_r, \text{ частиц/см}^2 = [+(\Gamma_s)_{\max} - {}^0(\Gamma_s)_{\max}] m_r^{-1}, \quad (3)$$

где  $m_r$  – масса отдельной частицы гидрозоля золота, равная отношению концентрации гидрозоля ( $6 \times 10^{-5}$  г/мл) к числу частиц гидрозоля в 1 мл ( $1 \times 10^{10}$ ), т. е.  $m_r = 6 \times 10^{-15}$  г;  $[(\Gamma_s)_{\max} - {}^0(\Gamma_s)_{\max}]$  – адсорбционная емкость “монозаряженного” и неполяризованного образца ПВХ (рис. 3), соответственно, г/см<sup>2</sup>.

Заряд отдельной частицы гидрозоля золота можно определить по соотношению:

$$q_r, \text{ Кл} = 4\pi r^2 q', \quad (4)$$

где  $q'$  – средняя плотность заряда поверхности коллоидных частиц (в нашем случае, из сопостав-

ления величин сорбции противоионов кальция и иттрия [9] получено  $q' \sim 3 \times 10^{14}$  единиц элементарного заряда на  $1 \text{ см}^2$ );  $r$  – радиус коллоидной частицы гидрозоля золота. При принятых значениях радиуса коллоидных частиц гидрозоля золота ( $1 \times 10^{-7} \text{ см}$ ) и величины  $q' = 4.8 \times 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$  (что эквивалентно  $10^{14}$  единицам элементарного заряда на  $\text{см}^2$ )  $q_r = 6 \times 10^{-18} \text{ Кл/частица}$ .

Определяя  $N_r$  из данных по адсорбции в соответствии с формулой (3), получаем  $N_r = 8 \times 10^8$  частиц/ $\text{см}^2$ . Отсюда плотность заряда на поверхности ПВХ, рассчитываемая по выражению (2), равна  $8 \times 10^8 \times 6 \times 10^{-18}$  или  $0.5 \times 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ . Как следует из прямых определений плотности заряда на поверхности поляризованных образцов ПВХ методом электроакустического зонда, полученная расчетным путем величина удовлетворительно совпадает (в пределах ошибки экспериментов) с измеренным значением ( $\sim 1 \times 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ ). Это подтверждает корректность трактовки влияния электризации твердой фазы (ПВХ) на ее адсорбционные свойства. Кроме того, используя полученные экспериментальные данные по измерению величины электризации сорбента и связанные с этим изменения сорбции заряженных частиц, можно легко выполнить расчеты таких параметров сорбента как размер иона, изменение сорб-

ции в зависимости от величины электризации сорбента и др.

Авторы выражают благодарность Л.И. Лопатиной за приготовление гидрозоля золота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В.В. Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1789.
2. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1982. 112 с.
3. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
4. Ходяков А.А., Громов В.В., Зубенко В.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 357.
5. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
6. Розно А.Г., Громов В.В. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 11. С. 648.
7. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 242.
8. Царькова Л.А., Лопатина Л.И. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 5. С. 698.
9. Баран А.А., Глазман Ю.М., Дерягин Б.В. и др. // Там же. 1970. Т. 32. № 2. С. 167.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УДЕРЖИВАНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ  
КРЕМНЕЗЕМА, ПИРОУГЛЕРОДА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

© 2005 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2004 г.

При 298 К методом высокоэффективной жидкостной хроматографии изучена конкурентная адсорбция анизола, бензальдегида, бензойной кислоты, бензола, толуола и фенола из разбавленных растворов в *n*-гептане на поверхности микросферической сшитой мезопористой целлюлозы. Из времен удерживания рассчитаны константы уравнения изотермы равновесия адсорбции, коэффициенты распределения и изменения энергии Гельмгольца при конкурентной адсорбции этих ароматических соединений из растворов в *n*-гептане целлюлозой. Рассчитанные характеристики удерживания этих ароматических соединений на целлюлозе сопоставлены с соответствующими характеристиками их удерживания на поверхностях мезопористого кремнезема и углеродного сорбента. На основании полученных результатов оценены изменения энергии Гельмгольца в процессе конкурентной адсорбции ароматических углеводородов при образовании супрамолекулярных поверхностных соединений на целлюлозе и кремнеземе, а также образования кластеров молекул ароматических соединений на поверхности пироуглерода из разбавленных растворов в *n*-гептане.

Целлюлоза как сорбент известна в хроматографической практике довольно давно. В виде фильтровальной бумаги для качественного анализа смесей и в виде сорбента для бумажной хроматографии, широко применяемой для разделения и анализа смесей красителей и других органических веществ (см. например [1–3]). В [4–6] описаны способы получения и свойства сшитой мезопористой микросферической целлюлозы. В [7, 8] методом газовой хроматографии определены адсорбционные свойства и другие характеристики мезопористой целлюлозы, включая и изменения энтальпии при адсорбции *n*-алканов и алифатических спиртов. На основании анализа данных газовой хроматографии выявлена возможность разделения смесей *n*-алканов C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>, ароматических углеводородов C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> и низших алифатических спиртов на сшитой микросферической мезопористой целлюлозе при более низкой температуре, чем на кремнеземных сорбентах с гидроксильной поверхностью. Путем сопоставления теплот адсорбции тестовых соединений с различными функциональными группами проведена оценка условной полярности целлюлозы в ряду полимерных сорбентов, используемых в газовой хроматографии [9].

В настоящей работе обсуждены результаты хроматографического исследования адсорбции некоторых тестовых ароматических соединений – анизола, бензальдегида, бензойной кислоты, бензола, толуола и фенола в колонке, упакованной

микросферическими частицами сшитой мезопористой целлюлозы с применением в качестве подвижной фазы *n*-гептана. Найденные характеристики конкурентной адсорбции этих соединений сопоставлены с ранее полученными аналогичными характеристиками этих соединений на поверхностях гидроксильированного кремнезема и углеродного сорбента.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Хроматографическое изучение конкурентной адсорбции из разбавленных растворов проводили на жидкостном хроматографе ВКС-1, разработанном и изготовленном в конструкторском бюро Академии наук Эстонии (г. Таллин). В качестве детектора служил ультрафиолетовый спектрофотометр с проточной кюветой емкостью 5 мкл. Стальная колонка (150 × 4.6 мм) была упакована сухим способом 10 мкм частицами предварительно высушенной при 350 К микросферической целлюлозы и содержала 0.46 г адсорбента. Образец микросферической сшитой целлюлозы был любезно предоставлен И. Градилом и Ф. Швецом (Институт макромолекулярной химии, г. Прага). Способ синтеза сшитой ненабухающей мезопористой целлюлозы, а также результаты исследования ее структуры и поведения в водных средах описаны в [4, 5]. Удельная поверхность *s* этого адсорбента была рассчитана методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона с помощью установки “Ареатрон” и составляла 110 м<sup>2</sup>/г. Рас-

**Таблица 1.** Значения молекулярной массы  $M$ , мольного объема  $V_m$ , дипольного момента  $\mu$  тестовых веществ, их времен удерживания  $t_R$  и коэффициентов емкости  $k'$  на целлюлозе

Вещество	$M$ , Да	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$\mu$ , D	$t_R$ , с	$k'$
Бензол (I)	78	89.1	0	165	0.10
Толуол (II)	92	106.2	0.39	166	0.11
Фенол (III)	94	89.2	1.53	256	0.71
Бензальдегид (IV)	106	101.3	2.99	341	1.32
Анизол (V)	108	109.2	1.24	189	0.26
Бензойная кислота (VI)	118	112	1.76	252	0.69

Примечание. Масса сорбента в колонке 0.46 г, элюент – *n*-гептан, скорость элюента 0.45 мл/мин, температура 298 К, объем подвижной фазы 1.12 мл.

пределение объема пор по размерам вычисляли с применением уравнения Кельвина по десорбционной ветви изотермы адсорбции паров *n*-гексана. Суммарный объем пор, рассчитанный по величине адсорбции паров *n*-гексана при относительном давлении 0.98, равнялся 1.18 см<sup>3</sup>/г. Преимущественный радиус пор был оценен графически в 2.5 нм.

Пикнометрическое изучение изменения объема частиц целлюлозы в *n*-гексане и *n*-гептане указало на отсутствие набухания этого адсорбента в этих растворителях. Растворитель *n*-гептан сушили с помощью кристаллов цеолита КА. Остаточное содержание влаги в высушенном *n*-гептане не определялось. Пробы растворов ароматических соединений в *n*-гептане вводили через кран-дозатор калиброванным микрошприцом. Объем введенной пробы составлял 10–50 мкл 1%-ного раствора ароматического соединения в *n*-гептане. Подвижной фазой служил *n*-гептан, расход элюента составлял 0.45 мл/мин. Постоянство и величину расхода подвижной фазы контролировали на выходе из детектора расходомером-микробюреткой. Значение  $V_0$  – объема подвижной фазы (мертвый объем) вычисляли из скорректированной полусуммы величин удерживаемых объемов *n*-октана и *n*-гексана [10]. При определении хроматограмм *n*-гексана и *n*-октана в качестве детектора использовали проточный дифференциальный рефрактометр (ЛДК, США). Времена удерживания каждого вещества измеряли 3–4 раза. Воспроизводимость полученных значений времен удерживания составляла в среднем 2–3%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения мольных объемов, дипольных моментов, времен удерживания ( $t_R$ ) и относительных коэффициентов удерживания ( $k'$ ) ароматических соединений на поверхности мезопор микросферической целлюлозы. Зна-

чения  $k'$  (коэффициентов емкости) вычисляли по формуле

$$k' = (V_R - V_0)/V_0, \quad (1)$$

где  $V_R = t_R u$  ( $u$  – расход элюента в мл/мин),  $V_0$  – объем подвижной фазы в мл.

Из данных табл. 1 следует, что бензол и толуол сравнительно слабо удерживаются (адсорбируются) на поверхности целлюлозы в отличие от фенола, бензальдегида и бензойной кислоты. Бензол и фенол имеют почти равные мольные объемы, но дипольные моменты их молекул существенно различны. Поэтому можно сделать вывод, что полярные молекулы (диполи) фенола, бензальдегида и бензойной кислоты взаимодействуют с поверхностью целлюлозы специфически и образуют поверхностные молекулярные (супрамолекулярные) соединения подобно тому, как молекулы спиртов и кислот образуют в растворах широко известные димеры и тримеры. Данные об удерживании полярных молекул на поверхности целлюлозы подтверждают постулат А.В. Киселева о том, что молекулярная хроматография – весьма эффективный метод исследования межмолекулярных взаимодействий [11] и, в частности, полезна для исследований в области супрамолекулярной химии [12].

На рис. 1 приведены зависимости удерживания ароматических соединений от поляризуемости и дипольного момента их молекул. В качестве характеристики удерживания использовали константу Генри  $K_H$  [11, 13]

$$K_H = (V_R - V_0)/A, \quad (2)$$

где  $A$  – поверхность пор целлюлозы в колонке, м<sup>2</sup>. Из рис. 1 видно, что средняя поляризуемость молекул, которая служит для оценки энергии дисперсионного (неспецифического) межмолекулярного взаимодействия, практически не отражает суммарного взаимодействия молекул тестовых веществ с поверхностью целлюлозы, тогда как роль ди-

польного момента молекул при их адсорбции на поверхности целлюлозы весьма заметна. Условно можно допустить, что значение  $K_H > 10 \text{ мм}^3/\text{м}^2$  может характеризовать суммарную избыточную энергию образования супрамолекулярного поверхностного соединения.

В табл. 2 приведены сравнительные характеристики удерживания тестовых соединений на поверхностях кремнеземного сорбента – силиохрома С80 [13], пористого пироуглерода ПГК101 [14] и мезопористой целлюлозы. Кроме значений  $K_H$ , характеристикой удерживания тестовых соединений служили значения  $K_p$  – коэффициента распределения молекул ароматических соединений между адсорбционной и объемной фазами и  $\Delta F$  – изменение свободной энергии Гельмгольца этих веществ при адсорбции на поверхности целлюлозы

$$K_p = k'V_0/V_a, \quad (3)$$

где  $V_a$  – адсорбционный объем (емкость монослоя) в  $\text{см}^3$  [15],

$$\Delta F = -RT \ln K_p. \quad (4)$$

Данные рис. 2 демонстрируют влияние химического строения молекул тестовых соединений на значения  $\Delta F$  и нормализованное изменение энергии Гельмгольца  $\Delta(\Delta F)$ . Значения  $\Delta(\Delta F)$  вычисляли по формуле

$$\Delta(\Delta F) = -RT \ln(K_p/K_{p,0}), \quad (5)$$

где  $K_{p,0}$  – коэффициент распределения бензола на поверхности соответствующего сорбента.

Из табл. 2 и рис. 2а видно, что целлюлоза по своим адсорбционным свойствам занимает среднее положение между гидроксилорированным кремнеземом и углеродным сорбентом ПГК101. Возвращаясь к оценке энергии образования супрамолекулярных соединений можно считать, что значения  $K_p > 10$  для целлюлозы и  $K_p > 50$  для кремнезема или значения  $|\Delta(\Delta F)| > 4 \text{ кДж/моль}$

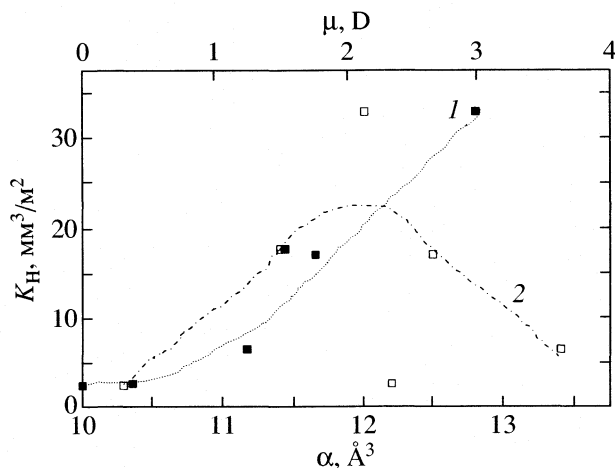


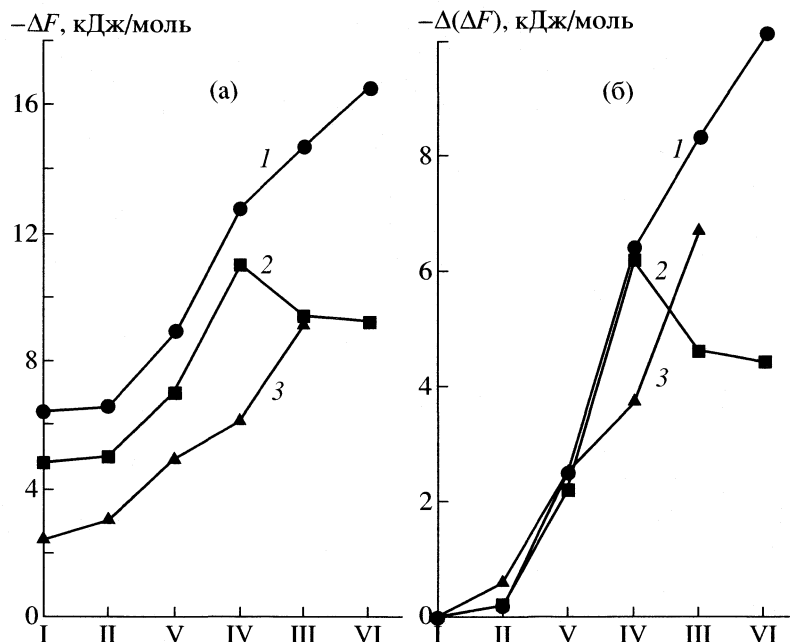
Рис. 1. Зависимости удерживания ароматических веществ на поверхности целлюлозы от дипольного момента  $\mu$  (1) и средней поляризуемости  $\alpha$  их молекул (2).

при конкурентной адсорбции тестовых соединений из разбавленных растворов в *n*-гептане на поверхности сорбента указывают на возможность образования поверхностных супрамолекулярных соединений или на образование на поверхности димеров или кластеров, характеризующихся большей энергией адсорбционного взаимодействия. Весьма вероятно, что при адсорбции молекул фенола из разбавленных растворов в *n*-гептане на поверхности графита образуются димеры или кластеры. Возможно, что они образуются уже в растворе в процессе растворения. То же самое может происходить и в случае с бензойной кислотой. Для подтверждения этих предположений необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, сравнение параметров удерживания полярных молекул тестовых веществ на сорбентах разной природы указывает на возмож-

Таблица 2. Сравнение величин  $K_H$  ( $\text{мм}^3/\text{м}^2$ ),  $K_p$  и  $\Delta F$  (кДж/моль) тестовых веществ I–VI (см. табл. 1) при конкурентной адсорбции из разбавленных растворов в *n*-гептане на различных сорбентах при 298 К

Вещество	Целлюлоза			Кремнезем [13]			Пироуглерод ПГК101 [14]		
	$K_H$	$K_p$	$-\Delta F$	$K_H$	$K_p$	$-\Delta F$	$K_H$	$K_p$	$-\Delta F$
I	2.5	6.7	4.8	5.0	12.5	6.4	1.1	2.6	2.4
II	2.7	7.2	5.0	5.5	13.6	6.6	1.4	3.3	3.0
III	17.8	42	9.4	260	590	14.7	16.2	38	9.1
IV	33	77	11.0	70	161	12.8	4.4	11	6.1
V	6.5	16	7.0	15	35	8.9	1.7	7.1	4.9
VI	17.2	40	9.2	300	690	16.5	–	–	–



**Рис. 2.** Сравнение изменения энергии Гельмгольца (а) и ее нормированного изменения (б) конкурентной адсорбции тестовых веществ I–VI (см. табл. 1) на поверхности кремнезема (1), целлюлозы (2) и пироуглерода (3) из разбавленных растворов в *n*-гептане.

ность образования супрамолекулярных поверхностных соединений, характеризующихся изменением энергии Гельмгольца конкурентной адсорбции более 5 кДж/моль. При взаимодействии молекул тестовых веществ с поверхностью пироуглерода возможно образование поверхностных кластеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайс И., Мацек К. Хроматография на бумаге. М.: Мир, 1962. 552 с.
2. Холькин Ю.Н. Хроматография в химии древесины. М.: Лесная пром-сть, 1968. 287 с.
3. Dorris D.M., Gray D.C. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 71. P. 21.
4. Peska J., Stamberg J., Blace Z. // Czech. Pat. 1976. 172640 US 4.055.510.
5. Peska J., Stamberg J., Hradil J., Plavsky M. // J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 455.
6. Dornovaya L.I., Eltekov Yu.A., Hradil J., Švec F. // Ibid. 1991. V. 552. P. 365.
7. Дорновая Л.И., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии 1988. Т. 62. С. 1843.
8. Дорновая Л.И., Эльтеков Ю.А., Градил И., Швец Ф. // Там же. 1996. Т. 70. С. 728.
9. Dornovaya L.I., Eltekov Yu.A. // J. Chromatogr. 1988. V. 455. P. 263.
10. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1884.
11. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
12. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Weinheim: VCH, 1995. 271 p.
13. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 915.
14. Eltekov N.A., Berek D., Novak I. // Carbon. 2000. V. 38. P. 373.
15. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2204.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИТОЗАНА  
И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННОГО АНАЛОГА МЕТОДОМ  
ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2005 г. О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов

*Российская академия наук, Уфимский научный центр,*

*Институт органической химии*

*E-mail: murinov@anrb.ru*

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

Методом обращенной газовой хроматографии в области Генри исследованы адсорбционные свойства хитозана и его модифицированного аналога, полученного окислением хлоритом натрия, по отношению к *n*-алканам (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>–C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) и *n*-спиртам (CH<sub>3</sub>OH–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). Показано, что способность адсорбентов к дисперсионным взаимодействиям с тестовыми адсорбатами выше на модифицированном хитозане, вклад энергии образования водородной связи для спиртов после модификации увеличился за счет образования более упорядоченных структур.

Природный биополимер хитозан (2-амино-2-деокси-β(1,4)-глюкан), получаемый N-деацетилированием хитина – наиболее распространенного биополимера после целлюлозы, обладает рядом полезных свойств: высокой селективностью разделения и сорбционной емкостью по отношению к различным металлам, биосовместимостью с живыми тканями, биodeградируемостью и др. Известно более 100 областей применения хитозана, препаратов и композиций на его основе [1–2].

С целью изменения физико-химических свойств хитозана (например, размера пор, химической стабильности) в настоящее время ведутся работы по его модификации под действием различных агентов. Такая модификация может изменить структуру поверхности хитозана и изменить его адсорбционную способность [3–5].

Для изучения адсорбционных свойств хитозана и его производных используются различные методы, в том числе и метод газовой хроматографии [6]. Ранее методом обращенной газовой хроматографии нами были изучены адсорбционные свойства хитозана по отношению к *n*-спиртам C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> [7]. Цель данной работы – сравнение адсорбционных характеристик хитозана и его модифицированного аналога, полученного окислением хлоритом натрия, на примере адсорбции *n*-алканов (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>) и *n*-спиртов (C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Окисление хитозана.** Окисление хлоритом натрия хитозана **1**, очищенного по методике, приведенной ранее [7], проводили в термостатируемом реакторе при постоянном перемешивании, *t* = 35°C. Навеску хитозана 1.15 г (с учетом влажности) рас-

творяли в 100 мл водного раствора 0.1 н. HCl и добавляли по каплям водный раствор 2 н. KOH до pH 4.5. Контроль за pH осуществляли потенциометрически. Затем через каждые 30 мин добавляли по 0.2 мл водного раствора (5.84 × 10<sup>-1</sup> моль/л) NaClO<sub>2</sub> и 0.1 мл водного раствора (5.84 × 10<sup>-4</sup> моль/л) NaClO. Соотношение концентраций субстрата и окислителя в реакции 1 : 10. Концентрацию окислителя в реакционной среде определяли йодометрическим титрованием [8]. Через 6 ч после полного расходования окислителя реакционную массу анализировали методом ИК-спектроскопии в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Для этого из реакционной среды отбирали аликвоту, наносили на стекло KRS и сушили на воздухе при комнатной температуре до образования однородной пленки. Образцы для <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии готовили следующим образом: после окончания реакции отбирали аликвоту из реакционной среды, упаривали при комнатной температуре на ротационном испарителе, растворяли в смеси D<sub>2</sub>O и DCl. Спектры – ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H снимали на приборе “Bruker AM-300” (рабочая частота 75 МГц), внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Количество аминогрупп, рассчитанное по методике [9], составило в исходном хитозане 74.5, в окисленном – 34.2%. Степень окисления CH<sub>2</sub>OH-группы, определенная потенциометрическим титрованием, равна 70%.

**Газовая хроматография.** Адсорбционные свойства поверхности образцов хитозана изучены в области температур 41–97°C с использованием хроматографа “Хром-5” (детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий). Расход гелия поддерживали в интервале 3–10 см<sup>3</sup>/мин. Фракцию ситового отсева хитозана **1** и **2** с размером частиц 0.1–0.2 мм помещали в стальные колонки длиной 1 м, *d* = 0.3 см

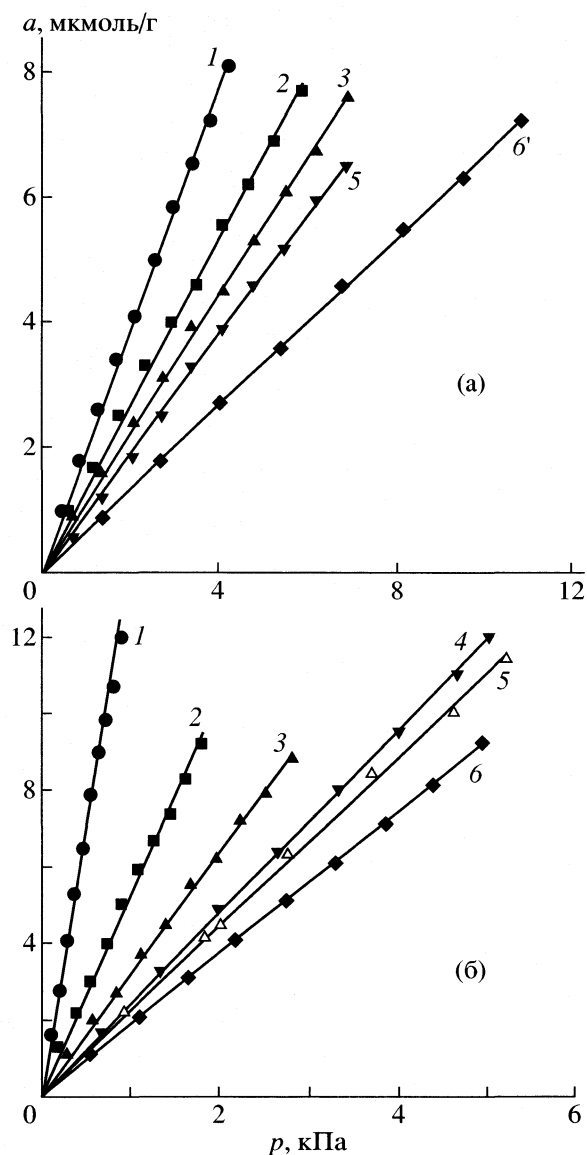


Рис. 1. Изотермы адсорбции *n*-гептана на хитозане 1 (а) и 2 (б); 1 – 41, 2 – 58, 3 – 72, 4 – 80, 5 – 87, 6 – 90, 6' – 92°C.

и кондиционировали в токе гелия при 150°C в течение 28 ч. Как было показано предварительными экспериментами, характеристики удерживания адсорбатов в данном рабочем интервале не зависели от объемной скорости газа-носителя, что указывает на достижение равновесной области. Вещества, используемые в качестве сорбатов, имели марку "хроматографически чистые" и применялись без дальнейшей очистки.

Стандартное изменение мольной энергии адсорбции Гиббса  $\Delta G_A$ , характеризующее переход адсорбата из стандартного состояния в объеме в стандартное состояние на поверхности, рассчитывали по формуле  $\Delta G_A = -RT \ln \Gamma$  [10]. Относи-

тельная ошибка определения термодинамических параметров адсорбции не превышала 3%.

**Расчет параметров адсорбции.** В общем случае взаимодействие адсорбатов с поверхностью полимеров заключается в дисперсионном взаимодействии (*n*-алканы, молекулы которых, обладая  $\sigma$ -связями, способны только к неспецифическому взаимодействию), или в сочетании дисперсионных взаимодействий с образованием водородных связей (*n*-спирты) [11]. Энергия Гиббса поверхности адсорбента ( $\gamma_S$ , мДж/моль) может быть поэтому разделена на дисперсионную ( $\gamma_S^D$ ) и специфическую ( $\gamma_S^S$ ) составляющие:

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^S. \quad (1)$$

Аналогично, энергия Гиббса адсорбции складывается из дисперсионной и специфической составляющих:

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D + \Delta G_A^S. \quad (2)$$

Энергию дисперсионного взаимодействия хитозана с *n*-алканами рассчитывали по уравнению [12]:

$$\gamma_S^D = (\Delta G_{CH_2})^2 / 4N^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}, \quad (3)$$

где  $a_{CH_2}$  – площадь поверхности одной метиленовой группы (0.06 нм<sup>2</sup>);  $\gamma_{CH_2} = 35.6 + 0.058(293 - T)$  – часть энергии адсорбции, соответствующая адсорбции CH<sub>2</sub>-группы,  $N$  – число Авогадро,  $T$  – температура, К.

Изотермы адсорбции спиртов на обоих образцах нелинейны, поэтому расчет проводили на начальных участках, где выполняется закон Генри. Дисперсионную составляющую адсорбции  $\Delta G_A^D$  спиртов рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению

$$\Delta G_A^D = b + \text{tg } \alpha t_{\text{кип}} \text{ спирта},$$

где  $b$  и  $\text{tg } \alpha$  – отсечение и наклон прямой зависимости  $\Delta G_A - t_{\text{кип}}$  углеводорода. Энергия специфического взаимодействия  $\Delta G_A^S$  определяется по разности суммарной энергии адсорбции  $\Delta G_A$  спирта и ее дисперсионной части  $\Delta G_A^D$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции, рассчитанные по известным формулам [13], линейны для *n*-алканов, как показано на рис. 1 на примере адсорбции *n*-гептана. Линейность изотермы адсорбции указывает на то, что величина удерживания не зависит от объема вводимой пробы адсорбата, а константа равновесия представляет константу равнове-

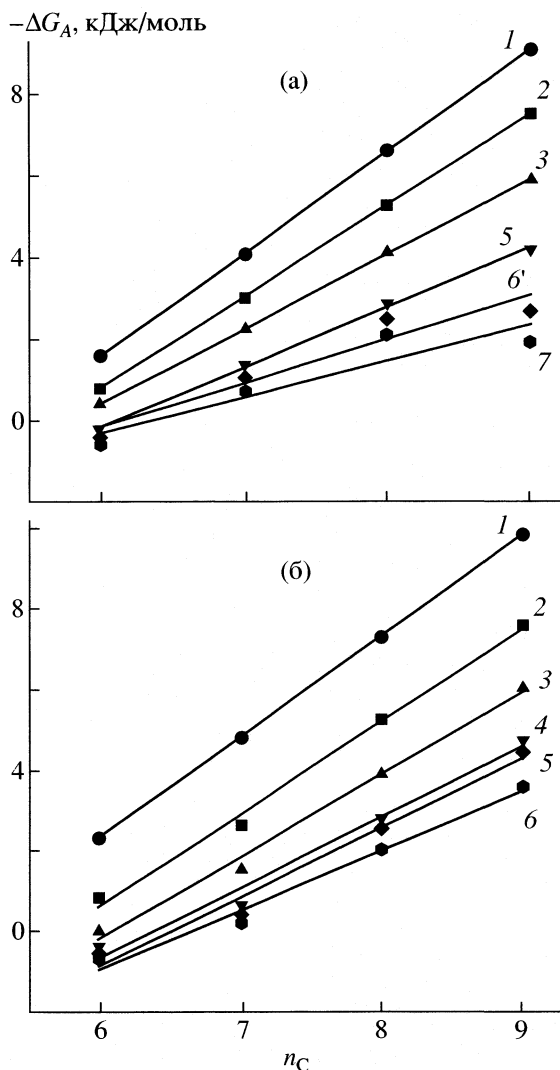


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса адсорбции *n*-алканов на хитозане 1 (а) и 2 (б) от числа углеродных атомов; 1–6' – см. рис. 1; 7 – 97°C.

сия Генри адсорбат–адсорбент. Так как *n*-алканы способны лишь к неспецифическому взаимодействию, то для них уравнение (2) упрощается и имеет вид

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D = -RT \ln \Gamma,$$

где  $\Gamma$  – константа равновесия Генри. Дисперсионные взаимодействия обладают свойством аддитивности, поэтому приращение  $\Delta G_A$  на  $\text{CH}_2$ -группу определяется тангенсом угла наклона зависимости  $\Delta G_A$  от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана (рис. 2).

Как видно из рис. 2, различие в адсорбции *n*-алканов невелико, с увеличением температуры адсорбция уменьшается, а с увеличением числа атомов углерода – увеличивается как результат усиления дисперсионного взаимодействия с уве-

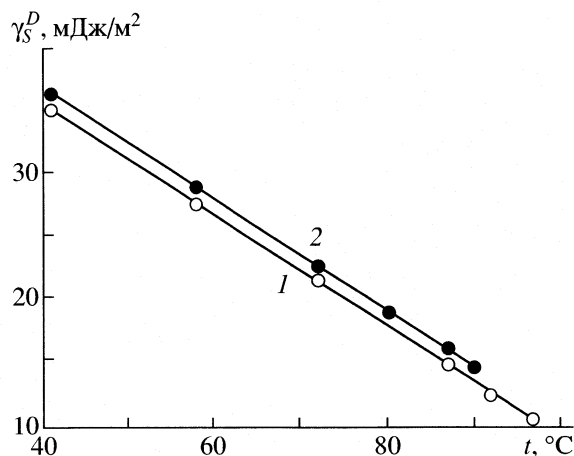


Рис. 3. Температурное изменение дисперсионных свойств поверхности; 1 – хитозан 1, 2 – хитозан 2.

личением  $\text{CH}_2$ -групп. При этом с ростом температуры величина адсорбции больше на хитозане 2. С увеличением температуры энергия дисперсионного взаимодействия уменьшается, отражая уменьшение адсорбции. В табл. 1 приведены значения вклада энергии Гиббса метиленовой группы в суммарную энергию адсорбции, определенную из наклона прямых, приведенных на рис. 2. Небольшое различие в адсорбции *n*-алканов объясняется тем, что способность хитозана 2 к дисперсионному взаимодействию несколько больше, как следует из рассчитанных по уравнению (3) значений дисперсионной составляющей  $\gamma_S^D$  энергии Гиббса поверхности адсорбентов (рис. 3).

В общем случае уменьшение  $\gamma_S^D$  при увеличении температуры объясняется энтропийным вкладом в энергию Гиббса поверхности [14]. Линейность зависимости на рис. 3 показывает, что в изученном температурном интервале структура обоих образцов хитозана не претерпевает изменений, а несколько более высокие значения  $\gamma_S^D$  хитозана 2, возможно, объясняются частичным экранированием атома азота. Параметр  $\gamma_S^D$  является фундаментальным свойством поверхности, имеющим практическое значение, так как связан

Таблица 1. Вклад группы  $\text{CH}_2$  ( $-\Delta G_{\text{CH}_2}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции *n*-алканов на хитозане 1 и 2

<i>t</i> , °C	1	2	<i>t</i> , °C	1	2
41	2.51	2.50	87	1.37	1.61
58	2.15	2.29	90		1.57
72	1.74	1.94	92	1.06	
80		1.77	97	0.88	

**Таблица 2.** Дисперсионная ( $\Delta G_A^D$ ) и специфическая ( $\Delta G_A^S$ ) составляющие энергии адсорбции *n*-спиртов

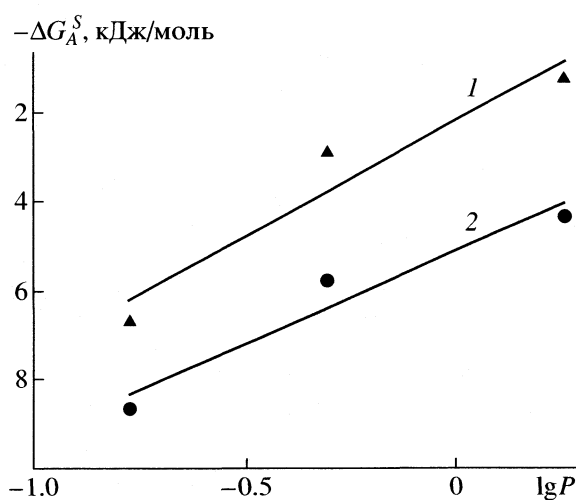
<i>t</i> , °C	Метанол		Этанол		Пропанол	
	1	2	1	2	1	2
$-\Delta G_A^D$ , кДж/моль						
41	1.14	1.86	2.40	3.12	4.13	4.84
58	0.38	0.40	1.49	1.64	3.04	3.18
72	0.09	-0.41	1.01	0.63	2.28	1.98
80		-1.01				1.24
87	-0.41	-1.25	0.34	-0.012	1.36	0.72
90		-1.46				0.44
92	-0.34		0.09	-0.42	1.07	
97	-0.49		-0.04	-0.65	0.58	
$-\Delta G_A^S$ , кДж/моль						
41	6.69	8.65	2.92	5.76	1.26	4.32
58	7.86	9.66	3.31	6.95	2.29	5.52
72	8.11	10.2	3.74	7.66	2.79	6.33
80		10.4		8.08		6.85
87	8.99	10.2	3.50	8.39	1.88	7.20
90		10.3		8.40		7.36
92	8.52		2.39		1.31	
97	8.01		2.70		1.04	

с адгезией и смачиваемостью. Несмотря на то, что они характеризуют слабые межмолекулярные взаимодействия, но, как видно из рис. 3, они могут отразить различие в свойствах поверхности

химически сходных полимеров, а также изменения, происходящие на таких поверхностях под влиянием окисления.

Значения энергии адсорбции спиртов и ее составляющих приведены в табл. 2. Видно, что при постоянной температуре в ряду спиртов на обоих образцах хитозана наблюдается рост дисперсионной составляющей энергии Гиббса адсорбции как результат увеличения гидрофобного эффекта и уменьшения энергии водородной связи (рис. 4). Количественной характеристикой адсорбции спиртов является соотношение между гидрофильной и гидрофобной частями или гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Как видно из рис. 4, изменение  $\Delta G_A^S$  в ряду спиртов коррелирует с их значениями коэффициентов ГЛБ.

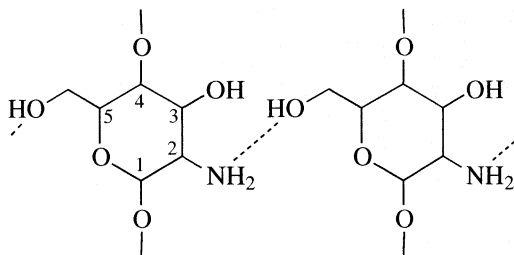
В исходном хитозане между смежными цепями осуществляется водородная связь атома азота  $\text{NH}_2$ -группы с водородом  $\text{OH}$ -группы при С6 [16]. На основании данных ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии выявлено, что в результате окисления хитозана хлоритом натрия в его структуре происходят следующие изменения: окисление хитозана по атому углерода С6 с появлением карбонильной группы, образование ковалентной связи между



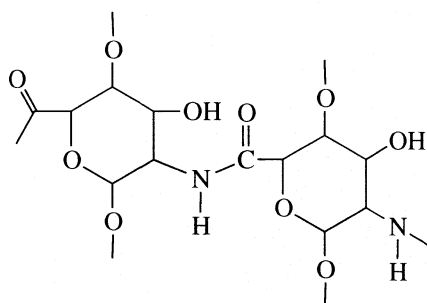
**Рис. 4.** Изменение специфической составляющей адсорбции *n*-спиртов при 41°C в зависимости от их коэффициентов ГЛБ [15]: 1 – хитозан 1; 2 – хитозан 2, *P* – коэффициент распределения спирта в системе октанол–вода.

атомом азота аминогруппы и углеродом карбоксильной группы хитозана.

Схематически структуры образцов хитозана можно представить следующим образом:



(1)



(2)

В результате окисления свободная аминогруппа заменяется на 70% на амидную группу N-C=O, в структуре хитозана **2** появляется дополнительный донорный атом кислорода, что отражается на увеличении адсорбции *n*-спиртов (табл. 2). Как видно из табл. 2, на обоих образцах хитозана с увеличением количества CH<sub>2</sub>-групп в молекуле спирта энергия специфического взаимодействия уменьшается (экранирование OH-группы), соответственно дисперсионная составляющая увеличивается. Во всех случаях численные значения параметров адсорбции выше в случае хитозана **2**. Возможное объяснение заключается в том, что в результате реакции окисления и превращения аминной группы в амидную в хитозане **2** образуется более упорядоченная надмолекулярная структура, что увеличивает его адсорбционную способность по отношению к *n*-спиртам за счет образования более

сильной водородной связи по сравнению с хитозаном **1**.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. // Биологически активные вещества в растворах. М.: Наука, 2001. С. 363–397.
2. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1470.
3. Maruca R., Suder B.J., Wightman J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 4827.
4. Inoue K., Baba Y., Yoshizuza K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2915.
5. Zeng X., Ruckenstein E. // J. Membr. Sci. 1998. V. 148. P. 195.
6. Котельникова Т.А., Смирнов М.А., Агеев Е.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 249.
7. Колядина О.А., Муринов К.Ю., Муринов Ю.И. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 896.
8. Киселев А.В. Влияние химии поверхности твердых тел на адсорбцию и газовую хроматографию молекул различной электронной структуры // Газовая хроматография / Тр. III Всесоюз. конф. по газовой хроматографии / Под ред. А.А. Жуховицкого, Дзержинск, 1966. С. 15–53.
9. Miyasaki S., Yamagushi H., Yakada M. // Acta Pharm. Word. 1990. V.2. №6. P. 401.
10. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. // Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986, 272 с.
11. Masschelein W.J. Chlorine dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine compounds. Ann Arbor: Ann Arbor Publishers Inc., 1979. 189 p.
12. Dorris G.M., Gray D.G. // J. Colloid. Interface Sci. 1979. V. 71. P. 931.
13. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 184 с.
14. Shen W., Parker I.H., Sheng Y.J. // J. Adhesion Sci. Technol. 1998. V. 12. P. 161.
15. Hansch C., Leo A. Exploring QSAR. V. 2. Hydrophobic, Electronic and Steric Constants N.Y.: Wiley 1995. 348 p.
16. Okuyama K., Noguchi K., Hanafusa Y. et al. // Int. J. Biological Macromolecules. 1999. V. 26. № 4. P. 285.

## КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ И МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ 1–1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЭТИЛАЦЕТАТЕ ПРИ 5–45°C

© 2005 г. О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, И. Н. Вьюнник

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 26.04.2004 г.

Представлены результаты кондуктометрического исследования растворов  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в этилацетате в интервале температур 5–45°C. С использованием расширенного уравнения электрической проводимости Ли-Уитона и ранее предложенного метода обработки кондуктометрических данных для растворов 1–1-электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью определены константы ионной ассоциации до ионных пар и ионных тройников, а также предельные молярные электрические проводимости ионов и ионных тройников. Установлено, что для электролитов, содержащих объемные органические ионы, характерно образование преимущественно контактных ионных тройников с взаимным проникновением структурных элементов одних ионов в пустоты других. Показано, что некулоновское взаимодействие между ионами (при образовании ионных пар), а также между ионными парами и простыми ионами (при образовании ионных тройников) в зависимости от природы ионов приводит как к ослаблению, так и усилению межмолекулярной ассоциации в ЭА, контролируемой кулоновским притяжением. Обнаружены аномальная температурная зависимость динамических размеров ионов  $[\text{Na}_2\text{BPh}_4]^+$  и  $[\text{Na}(\text{BPh}_4)_2]^-$ , а также существенные отличия в энергетических характеристиках межмолекулярных взаимодействий при образовании ионных пар и ионных тройников в растворах  $\text{NaBPh}_4$  в этилацетате.

Исследование ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий, а также динамики ионов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью представляет несомненный интерес прежде всего для разработки химических источников тока [1]. Главная особенность таких растворов – образование не только ионных пар, но и ионных тройников [2], а иногда и ассоциатов более высокого порядка [2, 3]. Определение количественных характеристик сложных ионных ассоциатов, таких как термодинамические константы ионной ассоциации и предельные ионные проводимости, а также их микроскопическая интерпретация – нетривиальная задача физикохимии электролитных растворов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в этилацетате в интервале температур 5–45°C.

Этилацетат (ЭА) относится к классу сложных эфиров, широко используемых в качестве растворителей для электролитов в химических источниках тока [1] благодаря их низкой вязкости и высокой растворимости литиевых солей в них.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) квалификации “ч” очищали по методике [4]. Чистоту растворителя контролировали по удельной электрической проводимости  $\kappa_{25} = 8.8 \times 10^{-9}$  См/см. Все соли 5–6 раз перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы при 40–50°C.

Растворы электролитов готовили гравиметрическим методом. Молярную концентрацию растворов рассчитывали по формуле  $c = d_p(\tilde{m}, T)\tilde{m}$ , где  $\tilde{m}$  – концентрация соли, моль/кг раствора,  $\tilde{m} = m_c/(M_c m)$ ,  $m_c$  и  $m$  – массы соли и раствора (скорректированные на вакуум) соответственно,  $M_c$  – молярная масса соли. Плотность раствора  $d_p(\tilde{m}, T)$  как функцию температуры и концентрации находили в приближении аддитивности молярных объемов соли и растворителя [5]

$$d_p(\tilde{m}, T) = d(T)/[1 - \tilde{m} M_c(1 - d_0(T)/d_c)],$$

где  $d(T)$  – плотность растворителя,  $d_c$  – плотность соли.

Сопротивление растворов измеряли с помощью моста переменного тока Р 5083 на частоте 1 кГц в ячейках с платинированными платиновыми электродами.

Экспериментальные значения молярной электрической проводимости  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в ЭА представлены в табл. 1. Плотность ( $d$ , г/см<sup>3</sup>), вязкость ( $\eta$ , МПа с) и диэлектрическая проницаемость растворителя ( $\epsilon$ ) [6] приведены ниже:

$t$ , °C	5	15	25	35	45
$d$	0.9175	0.9057	0.8945	0.8815	0.8689
$\eta$	0.568	0.495	0.441	0.395	0.352
$\epsilon$	6.3	6.2	6.1	6.0	5.9

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Обработку экспериментальных данных (табл. 1) проводили по методу, адаптированному для растворов 1–1-электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [7]. С учетом экспериментально установленного факта существования ионных тройников в этилацетатных растворах [3] принимали, что в растворе устанавливаются следующие равновесия:



где  $K_a$  и  $K_T^+ = K_T^- = K_T$  – термодинамические константы ассоциации ионов до ионных пар и ионных тройников соответственно. В качестве теоретических уравнений для описания концентрационной зависимости электрической проводимости и ионных коэффициентов активности использовали расширенное уравнение Ли–Уитона [8] и второе приближение теории Дебая–Хюккеля. С учетом изложенного вектор искомых параметров содержал семь переменных

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(\Lambda^0, \Lambda_T^0; t^+, t_T^+; \lg K_a, \lg K_T; R),$$

где  $\Lambda^0 = \lambda^0(\text{Kt}^+) + \lambda^0(\text{An}^-)$  и  $\Lambda_T^0 = \lambda^0([\text{Kt}_2\text{An}]^+) + \lambda^0([\text{KtAn}_2]^-)$  – суммарные предельные молярные проводимости простых ионов и ионных тройников, соответственно,  $t^+$  и  $t_T^+$  – условные числа переноса простых катионов и катионных тройников [7], а  $R$  – параметр наибольшего сближения ионов. Величину  $R$  задавали по модели Бартела [1] для простых ионов,  $R = r(\text{Kt}^+) + r(\text{An}^-) + nd_s$ , где  $d_s$  – диаметр молекулы растворителя, вычисленный из молярного объема, а  $n = 1$  для  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaBPh}_4$  и  $n = 0$  для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ . Параметр  $R$  и условные числа переноса ( $t^+$ ,  $t_T^+$ ) малочувствительны, и их значения существенно не влияют на точность описания экспериментальной зависимо-

Таблица 1. Молярная электрическая проводимость ( $\Lambda$ , См см<sup>2</sup>/моль)  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в этилацетате при различных температурах

$\bar{m} \times 10^4$ , моль/кг	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C
$\text{LiClO}_4$ ( $d_c = 2.430$ г/см <sup>3</sup> )					
3.1008	0.2358	0.2510	0.2543	0.2550	0.2599
4.1958	0.2068	0.2201	0.2275	0.2289	0.2333
5.2904	0.1868	0.1986	0.2037	0.2072	0.2110
6.2426	0.1713	–	0.1882	0.1900	0.1945
6.8805	0.1663	0.1775	0.1848	–	–
7.3580	0.1598	0.1700	0.1752	0.1780	0.1830
7.9646	0.1555	0.1652	0.1703	0.1731	0.1771
8.5036	–	0.1645	–	0.1713	0.1752
9.1019	0.1464	–	0.1606	0.1649	0.1677
15.918	0.1198	0.1289	0.1351	0.1386	0.1411
19.154	0.1100	–	–	–	–
$\text{NaClO}_4$ ( $d_c = 2.536$ г/см <sup>3</sup> )					
3.9105	0.1871	0.2033	0.2212	0.2342	0.2466
4.9362	0.1703	0.1843	0.2010	0.2137	0.2240
4.9996	0.1697	0.1841	0.1982	0.2125	0.2230
7.3429	–	–	–	0.1817	0.1902
9.8574	0.1282	0.1391	0.1508	0.1596	0.1672
11.765	–	0.1353	–	0.1493	0.1563
12.289	0.1173	–	0.1364	0.1447	0.1519
12.331	0.1152	0.1269	0.1375	0.1459	0.1531
14.799	0.1076	0.1169	0.1265	0.1342	0.1408
18.171	0.1000	0.1089	0.1177	0.1248	0.1310
19.764	0.0964	0.1046	–	0.1201	0.1261
24.188	0.0897	0.0976	–	–	0.1176
24.747	–	0.0963	–	–	–
29.574	–	–	0.1011	0.1081	0.1112
30.595	–	–	0.1004	0.1074	0.1115
34.140	0.0826	–	0.0966	0.1025	0.1072
$\text{NaBPh}_4$ ( $d_c = 1.216$ г/см <sup>3</sup> )					
2.1539	20.82	23.22	24.34	26.68	27.22
2.9745	19.04	21.35	23.42	25.40	26.91
2.9129	19.16	21.52	23.68	25.72	26.92
4.0166	17.39	19.47	21.38	23.16	24.68
5.1419	16.17	18.10	19.94	21.64	23.13
6.1206	15.42	17.28	19.04	20.66	22.07
9.1308	13.64	15.25	16.78	18.14	19.40
10.104	13.31	14.89	16.39	17.77	18.99
20.328	11.34	12.64	13.84	14.96	15.94
30.362	10.53	11.72	12.84	13.86	14.73
$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ( $d_c = 1.009$ г/см <sup>3</sup> )					
1.5813	1.841	1.935	2.029	2.125	2.216
2.5263	1.516	1.596	1.673	1.754	1.828
4.6953	1.177	1.239	1.304	1.362	1.422
5.4231	1.112	1.173	1.230	1.289	1.345
6.3099	1.056	1.111	1.166	1.221	1.275
8.8076	0.927	0.974	1.023	1.072	1.119
9.0220	0.931	0.979	1.029	1.078	1.125
18.438	–	0.804	0.844	0.884	0.934
26.379	0.720	0.756	0.795	0.833	–

**Таблица 2.** Результаты математической обработки кондуктометрических экспериментальных данных для 1–1-электролитов в этилацетате

$t, ^\circ\text{C}$	$\Lambda^\circ$	$\Lambda_T^\circ$	$\lg K_a$	$\lg K_T$	$\sigma_\Lambda \times 10^2$
$\text{LiClO}_4$ ( $a = 320$ пм, $t^+ = 0.34$ , $t_T^+ = 0.45$ )					
5	$108.1 \pm 2.3$	$82.8 \pm 2.8$	$8.92 \pm 0.02$	$2.16 \pm 0.05$	0.2
15	$126.0 \pm 2.1$	$90.2 \pm 2.3$	$9.02 \pm 0.24$	$2.31 \pm 0.23$	0.3
25	$141.3 \pm 3.7$	$106.0 \pm 3.8$	$9.10 \pm 0.04$	$2.30 \pm 0.10$	0.3
35	$157.5 \pm 7.8$	$125.5 \pm 7.8$	$9.20 \pm 0.04$	$2.38 \pm 0.05$	0.2
45	$176.9 \pm 6.5$	$134.6 \pm 5.3$	$9.29 \pm 0.04$	$2.40 \pm 0.06$	0.1
$\text{NaClO}_4$ ( $a = 340$ пм, $t^+ = 0.38$ , $t_T^+ = 0.45$ )					
5	$116.7 \pm 7.6$	$85.2 \pm 6.0$	$9.08 \pm 0.01$	$2.10 \pm 0.04$	15
15	$134.5 \pm 10.7$	$94.0 \pm 9.6$	$9.13 \pm 0.07$	$2.12 \pm 0.06$	15
25	$149.2 \pm 1.6$	$102.2 \pm 1.3$	$9.17 \pm 0.01$	$2.19 \pm 0.02$	17
35	$166.8 \pm 5.1$	$116.3 \pm 5.6$	$9.21 \pm 0.03$	$2.16 \pm 0.03$	17
45	$186.3 \pm 6.7$	$130.1 \pm 4.7$	$9.26 \pm 0.03$	$2.14 \pm 0.03$	15
$\text{NaBPh}_4$ ( $a = 580$ пм, $t^+ = 0.56$ , $t_T^+ = 0.45$ )					
5	$80.3 \pm 0.6$	$51.0 \pm 1.2$	$4.91 \pm 0.01$	$3.43 \pm 0.18$	14
15	$90.5 \pm 8.9$	$53.9 \pm 3.3$	$4.90 \pm 0.09$	$3.72 \pm 0.80$	19
25	$102.2 \pm 4.6$	$58.6 \pm 0.6$	$4.93 \pm 0.05$	$3.40 \pm 0.13$	13
35	$113.9 \pm 1.6$	$61.1 \pm 2.1$	$4.95 \pm 0.02$	$3.49 \pm 0.21$	16
45	$132.6 \pm 1.2$	$70.2 \pm 2.9$	$5.08 \pm 0.01$	$3.48 \pm 0.01$	34
$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ( $a = 730$ пм, $t^+ = 0.34$ , $t_T^+ = 0.40$ )					
25	$142.7 \pm 5.4$	$109.2 \pm 5.1$	$7.68 \pm 0.03$	$2.49 \pm 0.03$	1.4
30	$150.4 \pm 3.1$	$114.7 \pm 3.5$	$7.69 \pm 0.02$	$2.49 \pm 0.03$	1.5
35	$161.0 \pm 2.0$	$117.0 \pm 5.3$	$7.71 \pm 0.02$	$2.51 \pm 0.03$	1.6
40	$167.7 \pm 1.8$	$126.3 \pm 3.3$	$7.71 \pm 0.04$	$2.41 \pm 0.03$	1.7
45	$177.6 \pm 3.3$	$137.3 \pm 3.8$	$7.72 \pm 0.02$	$2.53 \pm 0.04$	1.7

Примечание. Предельные молярные электрические проводимости и дисперсия аппроксимации ( $\sigma_\Lambda$ ) даны в  $\text{См см}^2/\text{моль}$ , константы ассоциации ионов – в  $\text{дм}^3/\text{моль}$ .

сти молярной электропроводности и значения остальных искомых параметров [7]. Условные числа переноса  $t^+$  выбирали для каждой соли, исходя из правила Вальдена–Писаржевского с использованием известных литературных данных по  $\lambda^0$  отдельных ионов [7, 9], а величины  $t_T^+$  фиксировали после нескольких пробных шагов оптимизации, исходя из критерия минимума дисперсии аппроксимации ( $\sigma_\Lambda$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных для 1–1-электролитов в ЭА приведены в таблице 2.

*Предельные ионные проводимости.* Как видно из табл. 2, суммарные предельные молярные электрические проводимости простых ионов  $\Lambda^0$  и ионных тройников  $\Lambda_T^0$  монотонно возрастают с

увеличением температуры. С учетом того, что условные числа переноса  $t^+$  и  $t_T^+$  не меняются в исследованном интервале температур (табл. 2), аналогичная температурная зависимость наблюдается и для предельных проводимостей простых ионов ( $\lambda^0(\text{Kt}^+) = \Lambda^0 t^+$  и  $\lambda^0(\text{An}^-) = \Lambda^0(1 - t^+)$ ) и ионных тройников ( $\lambda^0([\text{Kt}_2\text{An}]^+) = \Lambda_T^0 t_T^+$  и  $\lambda^0([\text{KtAn}_2]^-) = \Lambda_T^0(1 - t_T^+)$ ).

Два важнейших фактора определяют величину и температурное изменение предельных проводимостей: вязкость растворителя и динамика ионной сольватации [10]. Для разделения этих факторов были рассчитаны эффективные динамические радиусы ионов (стоксовские радиусы) по уравнению [11]

$$R_{\text{St}} = zeF/4\pi\eta\lambda_i^0.$$

Оказалось, что для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  величина  $R_{\text{St}}$  остается практически постоян-

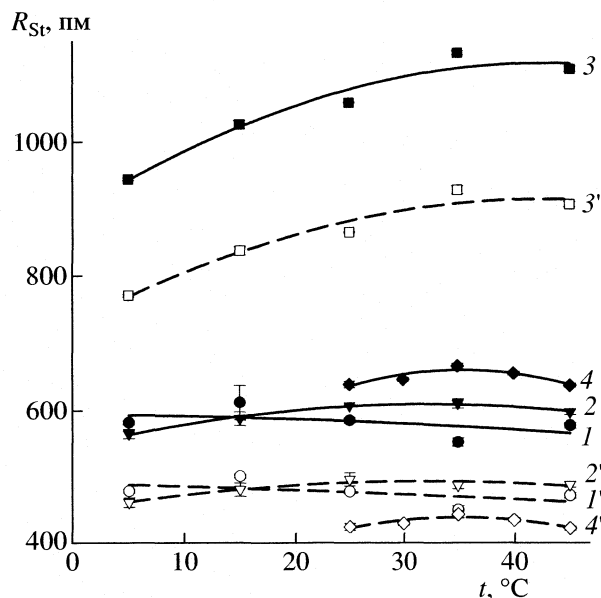


ной в исследованном интервале температур:  $586 \pm 2$ ,  $492 \pm 1$ ,  $300 \pm 1$ ,  $586 \pm 2$ , и  $609 \pm 4$  пм, соответственно. Таким образом, для указанных ионов температурная зависимость предельных ионных проводимостей целиком определяется изменением вязкости растворителя. В то же время полученные значения  $R_{St}$  существенно отличаются от структурных радиусов ионов для  $Li^+$  и  $Na^+$  (78 и 98 пм [1] соответственно) и менее значительно – для многоатомных ионов  $ClO_4^-$ ,  $Bu_4N^+$  и  $BPh_4^-$  (240, 494 и 480 пм [1] соответственно).

Сопоставление эффективных динамических и собственных радиусов ионов позволяет заключить, что ионы  $Li^+$  и  $Na^+$  в ЭА характеризуются значительной положительной сольвофильной сольватацией, а большие органические ионы  $Bu_4N^+$  и  $BPh_4^-$  – небольшой положительной сольвофобной сольватацией в терминах кинетической теории сольватации Самойлова [12, 13].

Для ионных тройников, за исключением ионов  $[Na_2BPh_4]^+$  и  $[Na(BPh_4)_2]^-$ , температурная зависимость  $R_{St}$  практически отсутствует (рис. 1). Для указанных же ионов наблюдается приращение  $\sim 100$  пм с увеличением температуры на 40 К. По абсолютному значению динамических размеров ионы можно условно разделить на три группы. Первую группу составляют анионные тройники  $[Kt(ClO_4)_2]^-$ , образованные ионом  $ClO_4^-$ , вторую – катионные тройники строения  $[Kt_2ClO_4]^+$ , где  $Kt \equiv Li^+, Na^+$  или  $Bu_4N^+$ . Для этих групп величина  $R_{St}$  лежит в пределах 430–500 и 580–680 пм соответственно. К третьей группе можно отнести тройники, образованные ионами  $Na^+$  и  $BPh_4^-$ , для которых величины динамических радиусов лежат в пределах от 800 до 1100 пм. Аномальное поведение электролитов, содержащих ион  $BPh_4^-$  в апротонных растворителях было установлено нами ранее [14], и объясняется, по-видимому, значительным вкладом дисперсионных взаимодействий  $\pi$ -электронной системы фенильных колец иона  $BPh_4^-$  с молекулярным окружением.

**Структура ионных тройников.** Согласно электростатической теории Дельсигноре [2], процесс образования ионных тройников, описываемый равновесием (II), определяется кулоновскими силами взаимодействия диполя ионной пары с дипольным моментом  $\mu$  с третьим ионом, катионом или анионом. В рамках электростатической модели ион-дипольного взаимодействия для кон-



**Рис. 1.** Температурные зависимости эффективных динамических (стоксовских) радиусов  $R_{St}$  катионных (1–4) и анионных (1'–4') тройников в бесконечно разбавленных растворах  $LiClO_4$  (1, 1'),  $NaClO_4$  (2, 2'),  $NaBPh_4$  (3, 3') и  $Bu_4NClO_4$  (4, 4') в этилацетате.

станты ассоциации ионов до ионных тройников было получено выражение [2]

$$K_{\tau}^{Coul} = \frac{2\pi N_A a_{\tau}^3}{1000} b^{3/2} \int_2^b \text{sh } y/y^{7/2} dy, \quad (1)$$

где  $b = \text{const}/a_{\tau}^2$ ,  $y = \text{const}/r^2$ ,  $\text{const} = \epsilon\mu/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$ ,  $a_{\tau}$  – расстояние от центра диполя (ионной пары) до центра третьего иона.

Уравнение (1) дает возможность оценить величину  $a_{\tau}$  из экспериментальных значений  $K_{\tau}$ . В рамках электростатических представлений наиболее энергетически выгодная конфигурация ионных тройников достигается при их линейной конфигурации [15]. Считая, что при этом образуются контактные ионные тройники, величину  $a_{\tau}$  можно оценить по формуле [15]

$$a_{\tau}^0 = [(r^+ + r^- + r^+) + (r^- + r^+ + r^-)]/2 = 1.5(r^+ + r^-), \quad (2)$$

где  $r^+$ ,  $r^-$  – собственные структурные радиусы ионов. Разность структурных параметров тройников  $\Delta a_{\tau} = a_{\tau} - a_{\tau}^0$ , найденная с использованием формул (1) и (2) для исследованных электролитов в ЭА представлена на рис. 2.

Положительные незначительные отличия в экспериментальных значениях  $a_{\tau}$  для ионных тройников, образованных  $Li^+$  и  $ClO_4^-$ ,  $Na^+$  и  $ClO_4^-$ , свидетельствуют о существовании в ЭА как сольватодельных, так и контактных ионных

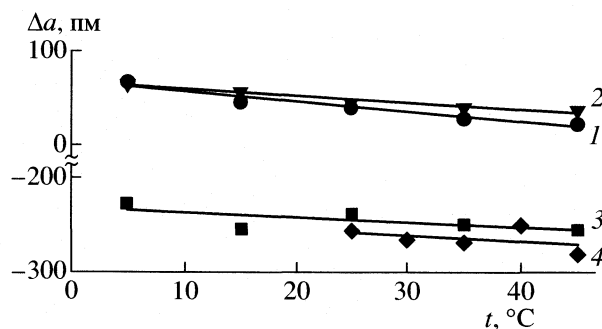


Рис. 2. Температурные зависимости величин  $\Delta a_T = a_T - a_T^0$  для ионных тройников в растворах  $\text{LiClO}_4$  (1),  $\text{NaClO}_4$  (2),  $\text{NaBPh}_4$  (3) и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (4) в этилацетате.

ассоциатов. Для ионных тройников с участием объемных органических ионов наблюдаются значительные (~250 пм) отрицательные величины разности  $\Delta a_T$ . Это свидетельствует об образовании преимущественно контактных ионных тройников с взаимным проникновением структурных элементов одних ионов в пустоты других. Характерно, что увеличение температуры оказывает одинаковое воздействие на величину  $\Delta a_T$  для всех исследованных электролитов. Для ионных тройников  $[\text{Kt}_2\text{ClO}_4]^+$  и  $[\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2]^-$  ( $\text{Kt} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ) эта разность приближается к нулю вследствие десольватации катионов, а для тройников  $[\text{Na}_2\text{BPh}_4]^+$  и  $[\text{Na}(\text{BPh}_4)_2]^-$ ,  $[(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{ClO}_4]^+$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)_2]^-$  значения  $\Delta a_T$  становятся более отрицательными вследствие усиления теплового движения молекул и структурных изменений в растворителе.

*Энергетика образования ионных пар и тройников.* В рамках приближения парных взаимодействий в конденсированных неупорядоченных системах парный межионный потенциал взаимодействия двух ионов  $U_{\pm}(r)$  можно описать моделью квадратичного потенциала [16]

$$U_{\pm}(r) = \begin{cases} \infty, & a < r, \\ U_{\pm}^{\text{Coul}}(r) + U_{\pm}^*, & a \leq r \leq R, \\ U_{\pm}^{\text{Coul}}(r), & r > R. \end{cases} \quad (3)$$

В уравнении (3)  $U_{\pm}^{\text{Coul}}(r)$  и  $U_{\pm}^* \neq f(r)$  – кулоновский и некулоновский короткодействующий межионные потенциалы соответственно,  $a = r(\text{Kt}^+) + r(\text{An}^-)$  и  $R = a + nd_s$  – границы действия короткодействующего потенциала, обусловленного сольватационными эффектами. Подстановка уравнения (3) в теоретическое выражение для константы ионной ассоциации в рамках статистической механики

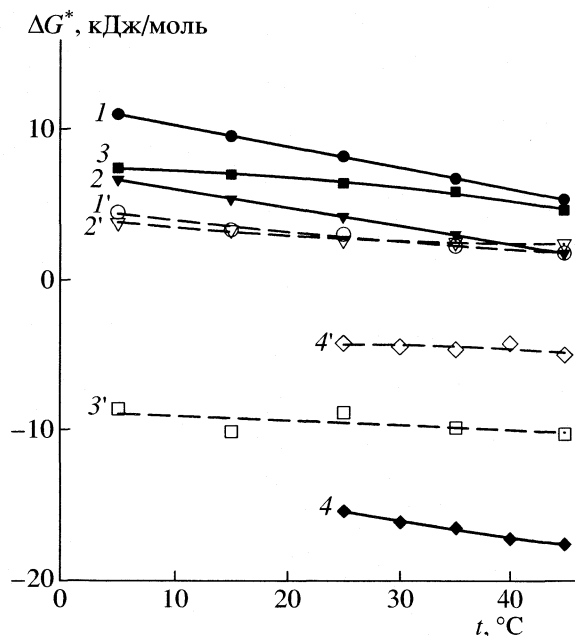


Рис. 3. Температурные зависимости короткодействующей некулоновской части изменения энергии Гиббса ассоциации ионов до ионных пар ( $\Delta_a G^*$ , 1–4) и ионных тройников ( $\Delta_a G^*$ , 1'–4') для  $\text{LiClO}_4$  (1, 1'),  $\text{NaClO}_4$  (2, 2'),  $\text{NaBPh}_4$  (3, 3') и  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (4, 4') в этилацетате.

[17]  $K_a = f(U_{\pm}(r))$  позволяет оценить величину  $U_{\pm}^*$  приняв, что  $K_a = K_a^{\text{exp}}$

$$\exp\left(-\frac{U_{\pm}^*}{kT}\right) = \frac{K_a^{\text{exp}} - K_a^{\text{Coul}}(R)}{K_a^{\text{Coul}}(a) - K_a^{\text{Coul}}(R)}. \quad (4)$$

В уравнении (4)  $K_a^{\text{Coul}}(x)$ ,  $x \equiv a, R$  – константа ионной ассоциации с учетом только кулоновского притяжения. Температурные зависимости короткодействующих энергетических вкладов в образование ионных пар  $\Delta_a G^* = N_A U_{\pm}^*$ , рассчитанные по уравнению (4) с использованием экспериментальных значений  $K_a$  из табл. 2 и теории Эбелинга для  $K_a^{\text{Coul}}$  [18], представлены на рис. 3.

В качестве оценки некулоновских короткодействующих вкладов при образовании ионных тройников в соответствии с равновесием II нами была принята величина

$$\Delta_a G^* = -RT(\ln K_T^{\text{exp}} - \ln K_T^{\text{Coul}}), \quad (5)$$

где  $K_T^{\text{exp}}$  – экспериментальные значения констант (табл. 2),  $K_T^{\text{Coul}}$  – значения, рассчитанные по (1).

Температурные зависимости  $\Delta_a G^*$  для исследованных электролитов в ЭА также приведены на рис. 3. Анализ рис. 3 позволяет заключить, что

некулоновское взаимодействие между ионами (при образовании ионных пар), а также между ионными парами и простыми ионами (при образовании ионных тройников) может привести как к ослаблению ( $\Delta_a G^* > 0$ ,  $\Delta_t G^* > 0$ ), так и к усилению ( $\Delta_a G^* < 0$ ,  $\Delta_t G^* < 0$ ) межйонной ассоциации в ЭА, контролируемой кулоновским притяжением. Положительные значения  $\Delta_a G^*$  и  $\Delta_t G^*$  для  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$ , а также  $\Delta_a G^*$  для  $\text{NaBPh}_4$  свидетельствуют о том, что процесс образования соответствующих ионных агрегатов характеризуется энергетическими затратами на разрушение достаточно прочных сольватных оболочек ионов, в первую очередь катионов.

Наблюдаемые отрицательные значения  $\Delta_a G^*$  и  $\Delta_t G^*$  для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  указывают на то, что сольватные оболочки свободных ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  служат энергетически дестабилизирующим фактором в растворе этого электролита в ЭА. Соответственно элиминирование этого фактора достигается путем последовательной ассоциации до ионных пар и далее до ионных тройников. Как следствие, несмотря на достаточно большое значение параметра  $a$  и более слабое кулоновское притяжение ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  по сравнению с парами  $\text{Li}^+\cdots\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Na}^+\cdots\text{ClO}_4^-$ , величины  $K_a$  и  $K_t$  для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  оказываются сопоставимыми с соответствующими величинами для  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$  (табл. 2).

Характерно, что по величине  $\Delta_t G^*$ , описывающей некулоновские (сольватационные) эффекты при образовании ионных тройников из ионных пар и ионов, электролит  $\text{NaBPh}_4$  оказывается ближе к  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  ( $\Delta_t G^* < 0$ , рис. 3). В то же время по значению  $\Delta_a G^*$  он, как это отмечалось выше, относится к группе электролитов с положительным значением этой величины, т.е. к  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$ . Таким образом, аномальность поведения  $\text{NaBPh}_4$  в ЭА заключается в том, что для этого электролита сольватационные эффекты противодействуют кулоновским силам при образовании ионных пар, но способствуют им при последующей ассоциации до ионных тройников. Именно этим объясняются, с одной стороны, относительно низкие значения  $K_a$  и высокие значения  $K_t$  для  $\text{NaBPh}_4$  (табл. 2).

Как видно из рис. 3, для всех электролитов значения  $\Delta_a G^*$  и  $\Delta_t G^*$  незначительно уменьшаются с

температурой, что действует в сторону усиления ионной ассоциации. Примечательно также, что для всех электролитов, кроме  $\text{NaBPh}_4$ , характерно уменьшение роли сольватационных эффектов при образовании ионных тройников по сравнению с ионными парами, т.е.  $|\Delta_t G^*| < |\Delta_a G^*|$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barthel J., Gores H.-J., Shmeer G., Wachter R.* // Phys. and Inorg. Chem. 1983. V. 111. P. 33.
2. *Delsignore M., Farber H., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 66.
3. *Перельгин И.С., Климчук М.А., Валеева А.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2208.
4. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 518.
5. *Калугин О.Н., Губский С.М.* // Вестн. Харьков. гос. ун-та. Химия. 1986. № 289. С. 18.
6. *Панченко В.Г.* Транспортные и равновесные свойства 1–1-электролитов в растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: Харьковский гос. ун-т, 1999. 137 с.
7. *Калугин О.Н., Панченко В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1461.
8. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 8. P. 1456.
9. *Krumgalz B.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. № 3. P. 571.
10. *Калугин О.Н.* // Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия. 2002. № 573. Вып. 9 (32). С. 13.
11. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 594.
12. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 192.
13. *Калугин О.Н., Вьюнник И.Н.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 708.
14. *Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1455.
15. *Fuoss R.M., Accascina F.* Electrolytic Conductance. N.Y.: Interscience, 1959. P. 279.
16. *Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyunnik I.N. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 1. P. 63.
17. *Rasajah J., Friedman H.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3352.
18. *Ebeling W.* // Physica. 1974. V. 73. P. 573.

УДК 541.14:539.199

## ОСОБЕННОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2005 г. А. Б. Соловьева\*, В. Е. Беляев\*, Н. Н. Глаголев\*, В. И. Волков\*\*, В. Н. Лузгина\*\*\*,  
Г. В. Встовский\*\*, С. Ф. Тимашев\*\*

\*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва  
E-mail: belyaev\_yladimir@mail.ru

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

\*\*\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
Поступила в редакцию 20.04.2004 г.

Определены кинетические параметры реакции фотоокисления холестерина в присутствии замещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП), содержащих концевые аминогруппы и иммобилизованных на перфторированном сульфокатионитовом сополимере МФ–4СК. Показано, что наличие свободной аминогруппы обеспечивает прочность закрепления замещенных ТФП на сульфосодержащем сополимере. Установлено, что активность полученных полимерных катализаторов в окислении холестерина зависит от длины углеводородной цепочки между аминогруппой и порфириновым циклом. Наиболее активные системы получены на основе 5-[*n*-капроноил- или (ундеcanoил-)аминофенил]-10,15,20-трифенилпорфирина.

Создание гетерогенных каталитических систем с активными центрами, имеющими известное строение и окружение, позволяет лучше понимать механизмы каталитических превращений и осуществлять научно-обоснованный выбор катализаторов и прогнозирование ожидаемого эффекта. Такие системы можно получать при “закреплении” низкомолекулярных соединений, в том числе порфиринов, на минеральных или полимерных подложках [1]. Для порфиринов, иммобилизованных на полимерных носителях, каталитическая активность будет зависеть (помимо влияния собственной электронной структуры порфирина) от надмолекулярной организации полимера и природы связи порфирин–носитель. Надмолекулярная структура полимера влияет на степень доступности активных центров для реагентов, а характер связи полимер–порфирин определяет степень подвижности активного центра. Ограничение подвижности каталитически активных молекул, возникающее при их иммобилизации, влияет на скорость и иногда механизм активируемых реакций. Поиск эффективных гетерогенных каталитических систем может быть ориентирован на придание “привязанным” активным центрам определенной подвижности.

В данной работе показано, что специфика связывания монозамещенных 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов (ТФП) с полимерами, содержащими

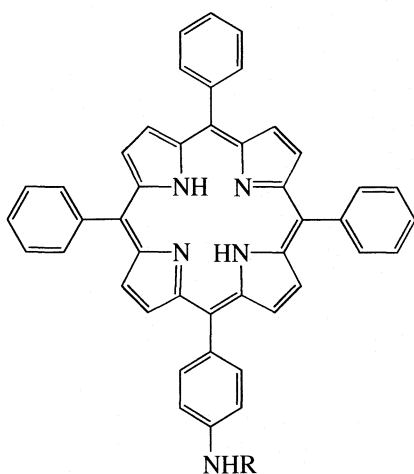
концевые сульфогруппы, может обуславливать активность таких систем в фотогенерации синглетного кислорода. Были определены кинетические параметры реакции фотоокисления холестерина в присутствии замещенных ТФП, иммобилизованных на перфторированном сульфокатионитовом сополимере МФ–4СК, имеющем кластерно-канальную структуру [2]. Тетрафенилпорфирины содержали концевую аминогруппу, отделенную от порфиринового цикла разным числом углеводородных групп.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

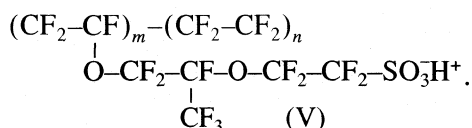
*Порфиринсодержащие фотосенсибилизаторы, их иммобилизация в сульфокатионитовых пленках*

Аминокислотные производные тетрафенилпорфирина, содержащие концевую аминогруппу, получали по методике, описанной в работе [3]. Были получены 5-моноаминофенил-10,15,20-трифенилпорфирин (I), 5-глициламинофенил-10,15,20-трифенилпорфирин, содержащий одну углеводородную группу (II), 5-капроноиламинофенил-10,15,20-трифенилпорфирин, содержащий пять групп  $\text{CH}_2$

(III), 5-ундеканоиламинофенил-10,15,20-трифенилпорфирин, содержащий 11 групп  $\text{CH}_2$  (IV)



$R = \text{H}$  (I),  $\text{COCH}_2\text{NH}_2$  (II),  $\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  (III),  $\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$  (IV). Перфорированный сульфокатионитовый материал МФ-4СК на основе сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диоксо-5-метил-6-сульфонилфторидоктена-1 (V) производства ОНПО "Пластполимер" с молекулярной массой  $(5-10) \times 10^4$  и ионообменной емкостью 0.85 мг-экв/г (в расчете на сухой полимер) использовали в виде готовых пленок толщиной 70 мкм, полученных методом экструзии



Иммобилизацию порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) в этом сополимере осуществляли, выдерживая пленку в  $2 \times 10^{-2}$  моль/л растворе ПФС в кипящем диоксане в течение 20–30 мин. Полученную пленку с введенным порфирином отмывали от избытка ТФП сначала в смеси этанол : хлороформ (1 : 1), а затем в хлороформе.

Содержание введенного ПФС в пленках размером  $2.4 \times 0.9 \text{ см}^2$  определяли спектрофотометрически в кювете толщиной 1 см, используя найденные коэффициент экстинкции ПФС в максимуме полосы поглощения ( $Q$ ) с длиной волны  $\lambda \approx 600-700 \text{ нм}$ . Полученные полимерные пленки содержали  $(0.8-1.4) \times 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup> порфирина, что в пересчете на общее количество порфирина составляло  $M \approx (0.7-1.2) \times 10^{-6}$  моль ПФС, так что для концентрации ПФС в пленках получали  $\bar{c}_p \approx (1.2-5.0) \times 10^{-4}$  моль/л. Фотоокисление холестерина проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см в хлороформе при перемешивании, осуществляемом барботированием кислорода. Освещение проводили с помощью ртутной лампы ДРШ-1000 с водяным фильтром и стеклянным светофильтром ЖС-10 в диапазоне длин волн от  $\lambda_1 = 380 \text{ нм}$  до

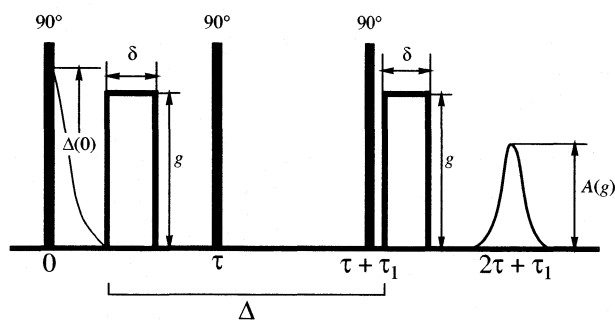
$\lambda_2 = 760 \text{ нм}$  при мощности падающего света 0.2 Вт. Концентрация холестерина в реакционной смеси составляла  $(0.5-5.0) \times 10^{-3}$  моль/л.

Реакцию фотоокисления исследовали как в присутствии иммобилизованных ПФС, так и в гомогенных условиях, когда ПФС был растворен в реакционной смеси. В последнем случае концентрация ПФС составляла  $(0.1-5.0) \times 10^{-4}$  моль/л. За кинетикой процесса следили по уменьшению концентрации холестерина методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) (Silufol, элюент – гексан : этилацетат (7 : 3), проявитель – 7%-ный раствор фосфорно-молибденовой кислоты в этаноле). Холестерин и продукты его окисления идентифицировали по значениям  $R_f$  в указанной выше системе растворителей.

Поскольку фотосенсибилизированное окисление происходило в каналах сульфокатионитового сополимера, эффективная скорость такого процесса в значительной мере определялась диффузионными стадиями – переносом молекул субстрата из окружающей среды в каналы пленки с координатой этих молекул вблизи реакционных центров и последующей диффузией молекул продуктов к границам пленки с выходом их в раствор. По этой причине необходимо было найти характерные значения коэффициентов переноса молекул субстрата в полимерной матрице, а также коэффициенты равновесного распределения  $K_s$  молекул субстрата между окружающей средой и пленкой, позволяющие по значению концентрации субстрата  $c_0$  во внешнем растворе получить равновесную концентрацию  $\bar{c}_0$  в сульфокатионитовом сополимере:  $\bar{c}_0 = K_s c_0$ .

Величину  $K_s$  определяли спектрофотометрически. Для этого сначала один образец воздушно-сухой пленки МФ-4СК помещали в хлороформ, другой – в раствор холестерина в хлороформе. После выдержки этих пленок в указанных средах в течение 3 суток и удаления с их поверхности капель хлороформа пленки выдерживали в воде в течение 2 ч. При этом хлороформ выходил из пленок, и пленки сорбировали воду, а вошедший в одну из пленок холестерин оставался в этой пленке. Количество находящегося в этой пленке холестерина определяли по разности УФ-спектров поглощения ( $\lambda = 205 \text{ нм}$ ) обеих пленок в воде на спектрофотометре Pye Unicam 8800. Измерения, выполненные при двух исходных концентрациях холестерина ( $5 \times 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-2}$  моль/л), позволили определить  $K_s = 0.8$ .

Для получения информации о диффузионной подвижности молекул холестерина и хлороформа, находящихся во внешнем по отношению к пленке МФ-4СК растворе (фаза 1) и в самой пленке (фаза 2) использовали метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [4], позво-



**Рис. 1.** Трехимпульсная последовательность стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля. Вертикальными линиями показаны  $90^\circ$ -импульсы радиочастотного поля, прямоугольниками – импульсы градиента магнитного поля,  $g$  и  $\delta$  – амплитуда и длительность импульсов градиента магнитного поля.

ляющий непосредственно измерять величины коэффициентов самодиффузии протонсодержащих молекул.

#### Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля

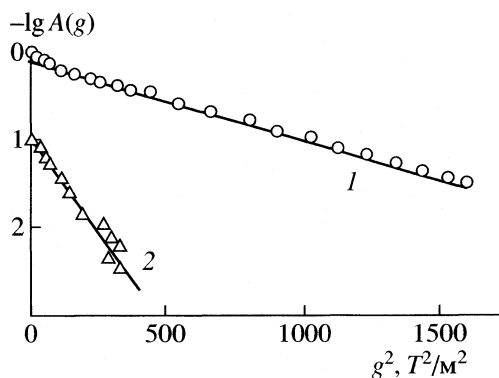
Частота ЯМР для протонов составляла 100 МГц. Использовали импульсную последовательность стимулированного эха (рис. 1) с интервалом  $\Delta$  между импульсами градиента магнитного поля с длительностью  $\delta$ , интервалом  $\tau$  между первым и вторым радиочастотными импульсами ( $\tau > \delta + 1$  мс) и интервалом  $\tau_1$  между вторым и третьим импульсами ( $\tau_1 \geq \tau$ ). Измерения проводили при  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Методика измерения коэффициентов самодиффузии методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля приведена в [5–9].

Зависимость  $A_s(g)$  амплитуды сигнала спинового эха (“диффузионного затухания”) от амплитуды градиента магнитного поля  $g$  может быть представлена в виде [4]:

$$A(g) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^2 p_{si} \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \quad (1)$$

$$t_d = \Delta - \frac{1}{3} \delta.$$

Здесь  $p_{si}$  и  $D_{si}$  – соответственно относительные доли и коэффициенты самодиффузии молекул холестерина (приписываем им индекс  $s = 1$ ) и хлороформа ( $s = 2$ ) в фазе  $i$  ( $i = 1, 2$ );  $t_d$  – “эффективное время диффузии”. Заметим, что отличие времени диффузии  $t_d$  от  $\Delta$  (интервала между импульсами градиента магнитного поля) вызвано учетом трансляционных перемещений молекул диффузанта в течение действия импульса градиента магнитного поля, который характеризуется длительностью  $\delta$ . Анализируя зависимость  $A(g)$ , можно в



**Рис. 2.** Зависимости амплитуды сигнала спинового эха  $A(g)$  от амплитуды градиента магнитного поля  $g$  в 0.6 М растворе холестерина в хлороформе. Длительность импульса градиента  $\delta = 0.25$  мс, время диффузии  $t_d = 5$  мс; аппроксимационные прямые 1 и 2 соответствуют диффузионному затуханию сигнала от молекул холестерина и хлороформа; точки 1 – экспериментальные значения; точки 2 – результат вычитания прямой 1 из исходной зависимости  $A(g)$ .

условиях медленного обмена молекулами холестерина и хлороформа, содержащимися во внешнем по отношению к пленке растворе и самой пленке, определить парциальные коэффициенты самодиффузии  $D_{si}$  и относительные доли  $p_{si}$  компонентов в каждой из указанных фаз.

Процедура разложения измеряемой зависимости  $A(g)$  на экспоненциальные компоненты представлена на рис. 2 и 3. Вначале исследуются сигналы в однофазной системе – растворе холестерина в хлороформе. Величина  $\delta$  подбирается таким образом, чтобы в области наибольших значений градиента магнитного поля  $g$  (в нашем случае  $g \sim 20\text{--}40$  Т/м) участок диффузионного затухания в координатах  $\lg A(g) - g^2$  мог быть аппроксимирован прямой линией. Это позволяет определять величины  $D_{11}$  и  $p_{11}$ , соответствующие “медленной” компоненте, которая в нашем случае естественно связывается с молекулами холестерина. Далее, вычитая эту компоненту из исходной экспериментально измеряемой зависимости  $A(g)$ , получаем составляющую “диффузионного затухания”, определяемую “быстрой” компонентой, в нашем случае соответствующей молекулам хлороформа, что позволяет определить соответствующие значения  $D_{21}$  и  $p_{21}$  (рис. 2).

Для пленок, находящихся в контакте с раствором холестерина в хлороформе, следует ожидать четырехкомпонентного диффузионного затухания, где две компоненты, характеризующиеся большими значениями коэффициентов самодиффузии  $D_{21}$  и  $D_{11}$ , относятся к хлороформу и холестерину в объеме раствора, в то время как две других компоненты, с малыми коэффициентами самодиффузии  $D_{22}$  и  $D_{12}$ , обусловлены соответственно

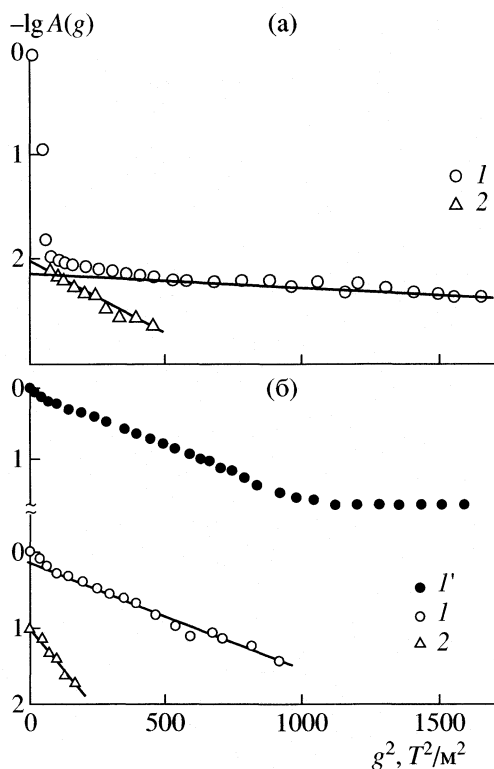
самодиффузией молекул хлороформа и холестерина в пленке. На первый взгляд, из разложения диффузионного затухания на четыре компонента, нельзя однозначно определить величины  $p_{si}$  и  $D_{si}$ . Однако это представляется возможным, если величины коэффициентов самодиффузии во внешнем растворе и в пленке (именно этот случай, как будет показано ниже, реализуется в исследуемых системах) отличаются на порядок и более.

Для нахождения искомых величин  $p_{si}$  и  $D_{si}$  вначале исследуется зависимость  $A(g)$  в диапазоне  $g \sim 20\text{--}40$  Т/м при достаточно больших значениях длительности импульса  $\delta$ , когда диффузионное затухание практически полностью определяется наиболее медленными процессами, которые мы относим к самодиффузии молекул хлороформа и холестерина в фазе мембраны (фаза 2). Последующий анализ таким образом выделенной медленной компоненты с определением соответствующих параметров  $D_{12}$ ,  $p_{12}$ ,  $D_{22}$  и  $p_{22}$  оказывается возможным, если коэффициенты  $D_{22}$  и  $D_{12}$  отличаются на порядок (рис. 3а). В рассматриваемой нами системе такое условие выполняется. Уменьшая затем значение длительности импульса  $\delta$ , можно реализовать режимы затухания амплитуды сигнала спинового эха, определяющиеся в основном “быстрыми” диффузионными компонентами (в нашем случае – молекулами хлороформа и холестерина во внешнем растворе). Для определения соответствующих параметров из полученной при таких величинах  $\delta$  зависимости  $A(g)$  последовательно вычитаются интерполяционные зависимости, характеризующие “медленные” вклады от молекул холестерина (самая “медленная” компонента) и хлороформа в пленке (рис. 3б). Остающаяся после такого вычитания зависимость характеризует двухэкспоненциальное диффузионное затухание (параметры  $p_{11}$ ,  $p_{21}$  и  $D_{11}$ ,  $D_{21}$ ), которое аналогично диффузионному затуханию в смеси хлороформ-холестерин в объеме (рис. 2 и нижняя часть рис. 3б). Ошибка определения величин  $p_{si}$  и  $D_{si}$  при этом не превышала 20%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

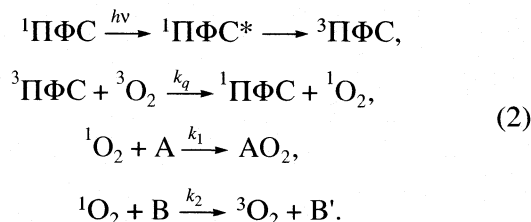
### *Жидкофазное фотоокисление холестерина в присутствии ПФС, растворенных в реакционной среде*

Известно [10], что в условиях фотовозбуждения молекула ПФС, исходно находящаяся в синглетном состоянии ( $^1\text{ПФС}$ ), после возбуждения (состояние  $^1\text{ПФС}^*$ ) при поглощении кванта света с энергией  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота фотона) в результате интеркомбинационной конверсии переходит в триплетное состояние ( $^3\text{ПФС}$ ). При взаимодействии молекул порфирина в триплетном состоянии с растворенным молекулярным кислородом ( $^3\text{O}_2$ ) образуются молекулы синглет-



**Рис. 3.** Зависимости амплитуды сигнала спинового эха  $A(g)$  от амплитуды градиента магнитного поля  $g$  в системе перфторированный сополимер МФ-4СК – 0.6 М раствор холестерина в хлороформе при  $t_d = 5$  мс,  $\delta = 1.5$  (а) и 0.35 мс (б). Кривая  $1'$  соответствует измеряемому сигналу спинового эха  $A(g)$ ; аппроксимационные прямые  $1$  соответствуют диффузионному затуханию сигнала от молекул холестерина в пленке (а) и во внешнем растворе (б), прямые  $2$  – от молекул хлороформа в пленке (а) и в растворе (б); точки  $1$  – экспериментальные значения, точки  $2$  – результат вычитания аппроксимационных прямых  $1$  из исходной зависимости  $A(g)$ .

ного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в состоянии  $^1\Delta_2$ , а молекулы ПФС переходят в основное состояние. Образовавшийся  $^1\text{O}_2$  является активным окислителем для углеводов разных классов [11–13]. Схематически последовательность указанных процессов можно представить следующим образом:



Здесь А – субстрат;  $\text{AO}_2$  – продукт;  $k_q$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – соответственно константы скорости процессов образования синглетного кислорода, продукта и дезактивации синглетного кислорода.

Для анализа кинетики гомогенного окисления субстрата в условиях фотовозбуждения реакци-

**Таблица 1.** Кинетические параметры жидкофазного окисления холестерина в присутствии аминоксодержащих ТФП в хлороформе и его смеси с этанолом (1 : 1) при температуре ~20°C

ПФС	$k_1 \times 10^{-2}$ , л/(моль с)	$\beta \times 10^3$ , л/моль	$\alpha$ , %	$k_{ef} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>			
					в хлороформе		в смеси
$c_p = 5 \times 10^{-4}$ моль/л							
ТФП	0.23	0.99	50	2.57	0.51	30	1.32
I	0.31	1.42	50	2.57	0.73	30	1.32
II	1.87	1.92	60	3.39	0.47	20	0.83
III	5.00	9.63	80	5.96	4.15	50	2.57
IV	0.88	1.97	50	2.57	0.63	20	0.83
$c_p = 1.25 \times 10^{-4}$ моль/л							
ТФП	2.14	9.15	80	5.96	2.9	40	1.89
I	3.43	15.5	85	7.03	4.17	40	1.89
II	17.3	17.8	88	7.85	4.28	40	1.89
III	28.6	55.1	90	8.53	8.54	30	1.32
IV	4.67	10.4	60	3.39	1.84	15	0.6
$c_p = 5 \times 10^{-5}$ моль/л							
ТФП	7.65	32.7	90	8.53	4.1	25	1.07
I	7.28	32.9	80	5.96	4.50	20	0.83
II	32.91	33.7	80	5.96	4.67	20	0.83
III	37.38	72.0	70	4.46	13.4	20	0.83
IV	8.82	19.7	50	2.57	4.61	15	0.60
$c_p = 1 \times 10^{-5}$ моль/л							
ТФП	20.00	85.5	70	4.46	15.9	20	0.83
I	11.55	52.2	40	1.89	22.8	20	0.83
II	70.86	72.6	50	2.57	23.4	20	0.83
III	142.22	274.0	60	3.39	66.8	20	0.83
IV	14.20	31.7	20	0.83	14.9	10	0.39

Примечание. Квантовый выход  $\Phi_{\Delta}$  генерации синглетного кислорода в хлороформе для ТФП, I, II, III и IV составляет соответственно 0.71, 0.75, 0.17, 0.32 и 0.37.

онной системы при воздействии на нее светового потока  $I_0$  представим уравнение для скорости образования продукта в виде:

$$dc_2/dt = k_1 c_s (c_0 - c_2), \quad c_1 + c_2 = c_0. \quad (3)$$

Здесь  $c_0$ ,  $c_1$  и  $c_2$  – соответственно исходная и усредненные по реакционному объему текущие концентрации субстрата и продукта;  $c_s$  – концентрация в реакционной среде генерируемого синглетного кислорода;  $t$  – время. Будем полагать, что в условиях фотовозбуждения на начальных стадиях процесса, когда  $c_2 \ll c_0$ , в реакционной системе вследствие процессов (2) устанавливается некоторая квазистационарная концентрация синглетного кислорода  $c_s$ , определяемая из уравнения:

$$dc_s/dt = W\Phi_{\Delta} - k_1 c_s (c_0 - c_2) - k_2 c_s = 0, \quad (4)$$

$$W \equiv I_0 c_p \varepsilon_0 / Ah\nu,$$

где  $\varepsilon_0 \equiv \ln 10\varepsilon$ ;  $c_p$  и  $\varepsilon$  – соответственно концентрация фотосенсибилизатора и его молярный коэффициент экстинкции;  $\Phi_{\Delta}$  – квантовый выход фотогенерации синглетного кислорода в реакционной среде, т.е. отношение числа молей синглетного кислорода, генерируемых в единице объема, к числу поглощенных квантов света (в Эйнштейнах). Величина  $\Phi_{\Delta}$  характеризует активность сенсибилизатора и определяется квантовым выходом образования сенсибилизатора в триплетном состоянии и вероятностью образования синглетного кислорода в результате триплет-триплетного переноса энергии на кислород.

Из (4) получаем

$$c_s = W\Phi_{\Delta} / [k_1 (c_0 - c_2) + k_2], \quad (5)$$

так что вместо (3) имеем

$$dc_2/dt = W\Phi_{\Delta} k_1 (c_0 - c_2) / [k_1 (c_0 - c_2) + k_2]. \quad (6)$$



Для исследуемых в данной работе некоторых из фотосенсибилизирующих систем (см. табл. 1) квантовый выход  $\Phi_{\Delta}$  мог быть определен из кинетических данных для тестовой реакции окисления антрацена с образованием его эндопероксида в хлороформе в присутствии ТФП [8]. При этом удобно было ввести величину  $\Phi_{\text{АО}_2}$  квантового выхода образования эндопероксида антрацена, определяемую как отношение числа г-молей окисленных молекул антрацена  $\Delta c_2$ , генерируемых в единице объема, к числу квантов света  $W\Delta t$ , поглощенных фотосенсибилизатором за время процесса  $\Delta t$ . Тогда из (6) следует, что на начальных стадиях процесса окисления антрацена, когда  $c_2 \ll c_0$ , величина  $\Phi_{\Delta}$  связана с  $\Phi_{\text{АО}_2}$  простым соотношением:

$$\Phi_{\Delta} = \frac{k_1[A] + k_2}{k_1[A]} \Phi_{\text{АО}_2}. \quad (7)$$

Поэтому измерение величины  $\Phi_{\text{АО}_2}$  при окислении антрацена в хлороформе в присутствии различных ПФС позволяет непосредственно получить  $\Phi_{\Delta}$ , используя найденные в [13] значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  для процессов в хлороформе:  $k_1 = 6.5 \times 10^5$  л/(моль с) и  $k_2 = 1.66 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>.

Проведенное нами изучение процессов фотосенсибилизированного окисления холестерина с участием различных ПФС показало, что они происходят с гораздо меньшими эффективными константами, нежели тестовый процесс окисления антрацена. Фактически это означает, что при изучении окисления холестерина в хлороформе следует полагать  $k_1 \ll 6.5 \times 10^5$  л/(моль с), тогда как константа  $k_2$  сохраняет указанное выше значение ( $k_2 \sim 1.66 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>). Это дает основание считать  $k_1$  ( $c_0 - c_2$ )  $\ll k_2$  и представлять уравнение (6) в виде:

$$dc_2/dt = k_{\text{ef}}(c_0 - c_2), \quad k_{\text{ef}} = (k_1/k_2)W\Phi_{\Delta}. \quad (8)$$

Решение уравнения (8) при  $c_2(0) = 0$  имеет вид:

$$c_2(t) = c_0[1 - \exp(-k_{\text{ef}}t)],$$

так что величина  $k_{\text{ef}}$  может быть определена по изменению концентрации продукта ( $\Delta c_2$ ), образовавшегося в реакционной среде за время  $\Delta t$  (полагая  $\Delta c_2 = 0$  в начальный момент времени):

$$k_{\text{ef}} = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{c_0}{c_0 - \Delta c_2}. \quad (9)$$

Сопоставление численных значений таким образом определенных эффективных констант скорости  $k_{\text{ef}}$  окисления холестерина позволяет согласно (8) при известной величине  $W$  определить отношение  $\beta \equiv (k_1\Phi_{\Delta})/k_2$  как некоторый "совокупный" параметр, а при известных значениях  $\Phi_{\Delta}$  и  $k_2$  найти  $k_1$ . При этом необходимо учесть, что параметр  $W$  содержит энергию фотона  $h\nu$ . Поэтому при ис-

пользованном нами возбуждении системы светом в диапазоне длин волн от  $\lambda_1 = 380$  нм до  $\lambda_2 = 760$  нм для получения параметра  $W$  был проведен соответствующий пересчет с введением эффективной частоты фотона  $\nu_{\text{ef}}$  на основе учета полос поглощения исследуемых ПФС.

В табл. 1 представлены найденные нами кинетические параметры  $k_{\text{ef}}$  и  $\alpha$  ( $\alpha$  – степень конверсии за время  $\Delta t$ ), а также совокупный параметр  $\beta$  для процесса жидкофазного фотоокисления холестерина в хлороформе и его смеси с этанолом (1 : 1 по объему) в присутствии аминоксодержащих ТФП при разных концентрациях ПФС, определенные для временного интервала  $\Delta t = 45$  мин. Поскольку в литературе нет данных для параметров  $k_2$  в смесях хлороформ-этанол, в табл. 1 приведены рассчитанные значения величин  $\Phi_{\Delta}$ , а также соответствующие параметры  $k_1$  лишь в хлороформе (в этом случае принималось, что  $k_2 = 1.66 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>).

В соответствии с представленными данными, все используемые порфирины характеризуются достаточно близкими значениями вводимого параметра  $k_{\text{ef}}$ . Наибольшие значения квантового выхода фотогенерации синглетного кислорода  $\Phi_{\Delta}$  оказываются у ТФП. При этом величины определенных нами значений  $\Phi_{\Delta}$  согласуются с найденными в [12–15] для этих порфиринов в хлороформе. Из табл. 1 следует, что величина  $k_{\text{ef}}$  и глубины конверсии фотоокисления  $\alpha$  зависят главным образом от состава растворителей, и при замене 50% хлороформа на этанол указанные показатели уменьшаются в 2–3 раза. Такой результат естественно связать с падением  $\Phi_{\Delta}$  вследствие уменьшения времени жизни  $^1\text{O}_2$  в гидроксилсодержащих растворителях по сравнению с галогенированными. Так, константа скорости  $k_2$  дезактивации молекул  $^1\text{O}_2$  в хлороформе составляет  $k_2 = 1.66 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>, а в этаноле  $k_2 = 8.0 \times 10^4$  с<sup>-1</sup> [16].

Обращает на себя внимание также возрастание констант  $k_{\text{ef}}$  и  $k_1$  по мере уменьшения концентрации ПФС, что обычно связывается с процессами комплексообразования молекул порфиринов, приводящими эффективно к понижению их фотосенсибилизирующей активности в реакционных средах. Была обнаружена экстремальная зависимость  $k_{\text{ef}}$  и  $\alpha$  от концентрации ПФС ( $c_p$ ). Для примера на рис. 4 приведены соответствующие зависимости для I. Уменьшение параметров  $k_{\text{ef}}$  и  $\alpha$  с ростом  $c_p$  (табл. 1, рис. 4) может быть связано с процессами ассоциации порфириновых оснований, приводящими к интенсификации безызлучательной дезактивации триплетного состояния фотосенсибилизатора. Ранее аналогичные закономерности с падением каталитической активности порфириновых соединений, связанной с процессами их ассоциации, наблюдались при темновом жидкофаз-

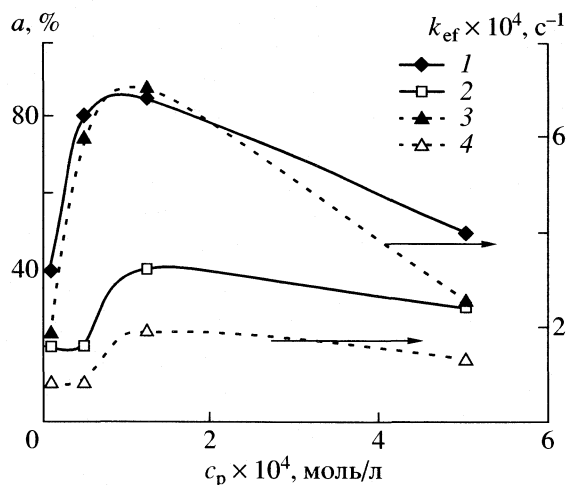


Рис. 4. Зависимости степени конверсии  $\alpha$  (1, 2) и эффективной константы скорости  $k_{ef}$  (3, 4) процесса фотоокисления холестерина от концентрации I в хлороформе (1, 3) и смеси хлороформ : этанол (2, 4) при комнатной температуре. Концентрация холестерина  $c_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л.

ном окислении стероидных олефинов в присутствии металлопорфиринов [1, 17, 18].

#### Фотоокисление холестерина в присутствии иммобилизованных ПФС

Ниже будем обозначать безметалльные порфирины символом  $H_2N_4E$ , подчеркивая наличие в “координационном” центре порфиринового макроцикла двух атомов водорода и четырех атомов азота. Иммобилизация безметалльных порфиринов на полимерных, содержащих сульфокислотные группировки,

Таблица 2. Положения максимумов полосы  $Q$  в спектрах непротонированных  $H_2P$  ( $\lambda_0$ ), дикатионных  $H_4P$  ( $\lambda_1^{H+}$ ) форм порфиринов в хлороформе, порфиринов, иммобилизованных на пленке МФ-4СК ( $\lambda_2^{H+}$ ), а также величины гипсохромных сдвигов  $\Delta_1 = \lambda_1^{H+} - \lambda_0$  и  $\Delta_2 = \lambda_2^{H+} - \lambda_0$  при образовании дикатионной формы порфиринов в хлороформе и в условиях иммобилизации порфиринов в пленке МФ-4СК соответственно (нм)

ПФС	$\lambda_0$	$\lambda_1^{H+}$	$\Delta_1$	$\lambda_2^{H+}$	$\Delta_2$
ТФП	651	667	16	656	5
I	654	683	29	657	3
II	650	674	24	660	10
III	653	676	23	663	10
IV	653	676	23	658	5

Примечание. Образование форм  $(H_4P)^{2+}$  в растворе хлороформа обеспечивалось добавлением серной кислоты.

может происходить с протонированием молекул порфирина и образованием моно- и дикатионов порфиринов, локализованных вблизи сульфогрупп:  $\sim R-SO_3^-(H_3N_4E)^+$ , или  $\sim R-SO_3^-(H_4N_4E)^{2+}SO_3^-R$ , где  $\sim R$  – фрагмент полимерной цепи. Однако монокаатионные формы порфиринов  $(H_3N_4E)^+$  не проявляются в электронных спектрах поглощения (ЭСП) [19, 20], тогда как на образование двукратно протонированных  $(H_4N_4E)^{2+}$  форм порфиринов указывает батохромный сдвиг  $\Delta$  полосы  $Q$  ( $\lambda \approx 600-700$  нм). Двукратно протонированные формы растворенных порфиринов стабильны в хлороформе и его смеси с этанолом.

В случае незамещенного ТФП присоединение протонов происходит по “координационному” центру порфиринового цикла за счет образования ковалентных  $\sigma$ -связей со значительной долей ионности с одним (или двумя) из основных атомов азота цикла [20]. Полагают, что чем выше устойчивость образующегося дикатиона, тем больше величина батохромного сдвига  $\Delta$  в ЭСП [21]. Если в молекуле порфирина имеются альтернативные центры “основности” на “периферии” макроцикла (это могут быть, например, первичные аминогруппы, как в случае рассматриваемых замещенных ТФП), то именно они подвергаются протонированию в первую очередь [21, 22]. Следовательно, при иммобилизации связь порфиринов с сульфогруппами полимерного носителя для аминокислотных ТФП может осуществляться через периферийные аминогруппы, а в окрестности порфиринового цикла могут координироваться реагенты, участвующие в химическом превращении.

В табл. 2 представлены значения длин волн полосы  $Q$  в ЭСП замещенных тетрафенилпорфиринов для непротонированной ( $\lambda_0$ ) и дикатионной ( $\lambda_1^{H+}$ ) форм в растворе хлороформа, а также для дипротонированных ( $\lambda_2^{H+}$ ) ТФП, иммобилизованных на МФ-4СК. Указаны также величины батохромных сдвигов, наблюдаемых при образовании дипротонированной формы порфиринов в растворе ( $\Delta_1$ ) и при иммобилизации ( $\Delta_2$ ) на МФ-4СК. Из данных табл. 2 видно, что в растворе наибольшая величина сдвига максимума полосы поглощения наблюдается для I ( $\Delta_1 = 29$  нм), а в иммобилизованном состоянии – для II и III ( $\Delta_2 = 10$  нм), т.е. наиболее устойчивые протонированные формы при иммобилизации ПФС образуются у производных I с глициновым и аминокaproиловым остатками.

При исследуемом гетерогенном процессе фотоактивированного окисления холестерина молекулы ПФС иммобилизованы во всем объеме полимера, о чем свидетельствует анализ срезов этих пленок с использованием оптического микроско-

па. Исходные реагенты должны внедряться в полимерную пленку из окружающего раствора, тогда как получаемые продукты должны отводиться из полимерной пленки в окружающий раствор. Предположим вначале, что процесс идет именно таким образом – во всем объеме пленки, и введем соответствующую эффективную константу скорости процесса. Будем полагать, что пленка, площадь поверхности которой  $s$  ориентирована перпендикулярно оси ординат  $x$ , имеет толщину  $L$  ( $0 \leq x \leq L$ ). Для введения эффективной константы скорости  $\bar{k}_{ef}$  гетерогенного процесса рассмотрим простейшее модельное уравнение, в котором помимо накопления продукта в объеме пленки предусматривается его диффузионное перераспределение с переносом к границам  $x = 0$  и  $x = L$  и выходом в окружающий раствор:

$$d\bar{c}_2/dt = \bar{k}_{ef}(\bar{c}_0 - \bar{c}_2) + D\partial^2\bar{c}_2/\partial x^2, \quad (10)$$

$$\bar{k}_{ef} = \frac{\bar{k}_1}{k_2} \bar{\Phi}_\Delta \bar{W}, \quad \bar{W} \equiv \frac{I_0}{Ah\nu} \bar{c}_p \epsilon_0 \quad (11)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\bar{c}_2(x, 0) = 0, \quad \bar{c}_2(0, t) = 0, \quad \bar{c}_2(L, t) = 0. \quad (12)$$

Черта над символами концентраций и констант скорости обозначает, что соответствующие величины рассматриваются в объеме пленки. Мы полагаем, что в начальный момент времени продуктов в пленке не было, а для описания кинетики выхода продуктов из пленки в окружающий раствор через обе границы принимаем простейшие граничные условия первого рода [2]. В этом случае количество  $Q(\Delta t)$  вышедшего в раствор продукта за время реакции  $\Delta t$  рассчитывается через выходящие из пленки потоки:

$$Q = sD \left| \int_0^{\Delta t} \frac{\partial \bar{c}_2(x, t)}{\partial x} dt \right|_{x=0} + sD \left| \int_0^{\Delta t} \frac{\partial \bar{c}_2(x, t)}{\partial x} dt \right|_{x=L}. \quad (13)$$

Решение уравнения (10) при условиях (12) имеет вид:

$$\bar{c}_2(x, t) = \frac{2\bar{k}_{ef}\bar{c}_0 L^2}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n}{n(Dn^2 + \pi^{-2}AL^2)} \times \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( D \frac{\pi^2 n^2}{L^2} + A \right) t \right] \right\} \sin \frac{\pi n}{L} x. \quad (14)$$

В условиях наших экспериментов с характерными экспозициями  $\sim 200$  мин реализовался квазистационарный режим выхода продуктов реакции в раствор, когда  $[(\pi/L)^2 Dt] > 1$ , так что в фигурных скобках под знаком суммирования в (14) следовало оставлять только первое слагаемое. В этом случае после подстановки (14) в (13) и выполнения простейших преобразований с учетом равен-

ства  $Q = \Delta c_2 V$ , где  $\Delta c_2$  – изменение концентрации продукта в объеме  $V$  реакторной камеры в режиме полного перемешивания за время  $\Delta t$ , находим величину эффективной константы скорости гетерогенного процесса:

$$\bar{k}_{ef} = \frac{\pi^2 D \Delta c_2 V}{L(8sD\bar{c}_0 \Delta t - \Delta c_2 VL)}. \quad (15)$$

При этом мы полагаем, в соответствии с наблюдаемой кинетикой образования продукта, что наблюдаемая степень превращения  $\alpha$  за время  $\Delta t$  мала, т.е.  $\Delta c_2 \ll c_0$ . Очевидно также, что условие  $Q < 8sD\bar{c}_0 \Delta t/L$  здесь выполнено в силу постановки задачи.

Выражение (15) было получено в предположении, что фотосенсибилизированное окисление холестерина происходит во всем объеме пленки, и образующиеся продукты окисления “выносятся” в окружающую среду, диффундируя к поверхности пленки. Насколько это справедливо в случае используемых нами экструзионных пленок МФ–4СК, толщина которых составляла 70 мкм? Для ответа на этот вопрос рассмотрим результаты анализа данных по ЯМР-эхо с импульсным градиентом магнитного поля. Прежде всего были получены значения коэффициентов самодиффузии в “объемной жидкой фазе” для хлороформа и холестерина в хлороформе при  $c_0 = 0.6$  моль/л, которые оказались равными  $D_{21} = 2.2 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $D_{11} = 4.5 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с соответственно (рис. 2). При этом также было получено:  $p_{11} = 0.9$  и  $p_{21} = 0.1$ . Заметим, что при независимом измерении коэффициента самодиффузии молекул чистого хлороформа была получена величина  $D_{21} = 2.3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, совпадающая со справочными данными [23].

В случае контакта перфторированной пленки МФ–4СК с хлороформом наблюдали двухэкспоненциальное диффузионное затухание. Рассчитанные из соотношения (1) парциальные значения коэффициентов самодиффузии хлороформа составляли  $D_{21} = 2.0 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $D_{22} = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что соответствовало этим характеристикам в растворе и в перфторированной пленке при указанной выше точности измерений.

Для получения информации о коэффициентах самодиффузии хлороформа в сополимере МФ–4СК приготавливались образцы пленок, находящихся двое суток в контакте с 0.6 моль/л раствором холестерина в хлороформе. Для таких систем диффузионное затухание состояло из четырех экспоненциальных компонент, которые могли соответствовать коэффициентам самодиффузии растворителя и субстрата в объеме исходного раствора и в матрице полимера. Для коэффициентов самодиффузии были найдены значения (см<sup>2</sup>/с):  $D_{21} = 2 \times 10^{-5}$ ,  $D_{11} = 4.5 \times 10^{-6}$ ,  $D_{22} = 10^{-7}$  и  $D_{12} = 10^{-8}$ , а соответствующие этим значениям от-

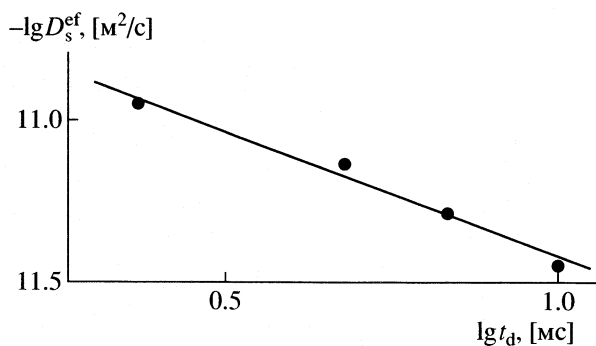


Рис. 5. Зависимость эффективного коэффициента самодиффузии  $D_s^{\text{ef}}$  в мембране МФ-4СК от времени диффузии.

носительные заселенности оказались равными  $p_{21} = 0.1$ ,  $p_{11} = 0.87$ ,  $p_{22} = 0.02$  и  $p_{12} = 0.01$  (рис. 3.). Первые две компоненты были отнесены к хлороформу и холестерину во внешнем растворе.

Вариация времени диффузии при анализе сигнала  $A(g)$  в диапазоне  $t_d$  от 2 до 15 мс практически не влияла на приведенные значения. При этом следует учесть, что указанная величина заселенности для холестерина формируется всеми 46 протонами, содержащимися в этой молекуле. Поскольку молекула хлороформа содержит лишь один протон, то простой пересчет показывает, что в исходном растворе доля молекул холестерина относительно молекул хлороформа по данным “спин-эхо” с импульсным градиентом магнитного поля составляла 0.174. В то же время истинное соответствующее мольное соотношение для 0.6 моль/л раствора холестерина в хлороформе равно  $4.8 \times 10^{-2}$ . Сопоставление указанных величин позволяет оценить среднее число молекул хлороформа (оно оказалось равным 3.6), которые сольватируют молекулы холестерина в исходном растворе и эффективно переносятся вместе с ними.

Следует указать, что приведенные выше величины коэффициентов самодиффузии для двух оставшихся компонент “диффузионного затухания”, которые мы соотносим с молекулами хлороформа и холестерина в объеме пленки МФ-4СК, могли быть получены лишь при оптимальных значениях “времени диффузии”  $t_d$  в окрестности 5 мс. Заселенность соответствующих фаз с учетом различия количества протонов в хлороформе и холестерине указывает на то, что отношение мольных долей хлороформа и холестерина в пленке составляет  $10^2$ . К сожалению, точность нашего эксперимента не позволяла определять значения парциальных коэффициентов самодиффузии “самого медленного” компонента (холестерина) в пленке МФ-4СК в указанном выше диапазоне  $t_d$ .

В таких условиях мы были вынуждены ограничиться получением лишь усредненных значений эффективных коэффициентов самодиффузии  $D_s^{\text{ef}}$ , характеризующих трансляционный перенос обоих компонентов (хлороформа и холестерина) при различных значениях  $t_d$  (рис. 5). Такие усредненные значения определяются [4] касательной к начальному участку зависимости (1), построенной в координатах  $\lg A(g) - g^2$ . Как следует из рис. 5, измеряемый коэффициент самодиффузии экспоненциально уменьшается с возрастанием  $t_d$ . Такую зависимость обычно связывают с диффузионным переносом, возможным лишь в некоторой ограниченной области пространства (“ограниченная диффузия”) [24, 25]. На большие расстояния частица практически не может перемещаться вследствие резкого уменьшения коэффициента переноса. Соответствующий среднеквадратичный размер пространственного ограничения  $l_d$  при таком перемещении может быть оценен, исходя из соотношения Эйнштейна:

$$l_d = [6D_s^{\text{ef}}(t_d)t_d]^{1/2}. \quad (16)$$

Как следует из рис. 5, в нашем случае  $l_d \approx 0.5$  мкм.

Эта оценка показывает, что перенос молекул холестерина на расстояния больше  $l_d$  в пленке МФ-4СК, находящейся в хлороформе, может осуществляться лишь с коэффициентами диффузии  $D \ll 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Как отмечалось выше, в условиях наших экспериментов с характерными экспозициями ~200 мин реализовался стационарный режим выхода продуктов реакции в раствор, когда  $Q \sim \Delta t$  и  $[(\pi/L)^2 D t] \gg 1$ . Указанные условия означают, что при осуществлении фотосенсибилизированного фотоокисления холестерина в пленке МФ-4СК при иммобилизации в ней ПФС эффективный перенос образующихся в пленке продуктов в прилегающую жидкую фазу в наших условиях осуществлялся лишь из приповерхностных слоев пленки с характерной толщиной  $\sim l_d$ .

Следует заметить, что аналогичное заключение об эффективности процесса окисления стероидных олефинов лишь в приповерхностных слоях пленок МФ-4СК было сделано в работе [26], где исследовались темновые реакции окисления холестерина в таких же растворителях с использованием металлопорфиринов, иммобилизованных на пленках МФ-4СК. Поэтому при оценке эффективной константы  $\bar{k}_{\text{ef}}$  скорости гетерогенного процесса в выражении (15) следует заменить величину  $L$  на  $L_{\text{ef}} = 2l_d$ , поскольку выход продуктов в раствор происходит с обеих сторон пленки МФ-4СК. В силу изложенного, для исследуемых в данной работе систем мы полагаем  $L_{\text{ef}} = 1.0$  мкм. Оценки показывают, что при таких значениях параметра  $L_{\text{ef}}$  в знаменателе (15) можно пренебречь

вторым слагаемым, и для эффективной константы  $\bar{k}_{ef}$  можно использовать приближенное выражение:

$$\bar{k}_{ef} = \pi^2 \Delta c_2 V / 8 \bar{c}_0 s L_{ef} \Delta t. \quad (17)$$

Рассчитанные таким образом значения  $\bar{k}_{ef}$  для исследованных реакций фотоокисления холестерина в присутствии аминоксодержащих производных ТФП, иммобилизованных на МФ-4СК, приведены в табл. 3. Там же представлены рассчитанные на основе (17) значения совокупного параметра  $\bar{\beta} = \bar{k}_1 \Phi_{\Delta} / \bar{k}_2$ . Прежде всего, отметим, что в табл. 3 не приведены расчетные параметры для процесса фотосенсибилизированного окисления холестерина в присутствии ТФП. Это связано с тем, что молекулы ТФП, не содержащие концевых аминоксодержащих групп, по которым идет связывание замещенных ТФП с полимерной матрицей, выходят в окружающую реакционную среду в ходе исследуемого процесса. При этом разделить вклады от гомогенного и гетерогенного окисления не представлялось возможным. Тем не менее анализ кинетики образования продукта на самых начальных стадиях окисления позволял заключить, что характерные константы скорости для гетерогенного фотоокисления с участием ТФП близки соответствующим константам для I.

Как следует из представленных в табл. 3 результатов, величины  $\bar{k}_{ef}$  оказываются в 200–300 раз выше, чем соответствующие константы в случае гомогенного окисления. Такое возрастание эффективной константы процесса, протекающего в достаточно “стесненных” каналах сульфокатионитового сополимера, можно связать с большими временами жизни синглетного кислорода вследствие существенно меньшей плотности окружающей в данном случае активной среды ПФС “паровой” среды (хлороформ–спирт). При этом с ростом концентрации иммобилизованных ПФС (в табл. 3 представлены данные для III) константы  $\bar{k}_{ef}$  возрастают в отличие от падения соответствующих величин при гомогенном фотоокислении холестерина. Такое возрастание естественно связать с отсутствием комплексообразования молекул ПФС в каналах перфторированного сополимера, которое в гомогенном случае подавляло фотосенсибилизирующую активность ПФС. Фиксируемое для III небольшое падение совокупного параметра  $\bar{\beta}$  с ростом  $\bar{c}_p$ , возможно, указывает на “переполненность” каналов перфторированного сополимера молекулами субстрата и продукта вследствие их малой подвижности, что затрудняет доступ непрореагировавших молекул субстрата к молекулам иммобилизованных ПФС.

**Таблица 3.** Кинетические параметры фотоокисления холестерина в присутствии аминоксодержащих ТФП, иммобилизованных на пленках МФ-4СК, в смеси хлороформа со спиртом (1 : 1)

ПФС	$\bar{c}_p \times 10^4$ , моль/л	$\bar{\beta}$ , л/моль	$\alpha$ , %	$\bar{k}_{ef}$ , с <sup>-1</sup>
I	1.20	2.1	7	0.09
II	2.10	1.8	10	0.13
III	1.30	8.1	10	0.13
III	2.10	12.5	25	0.32
III	5.10	4.1	20	0.26
IV	1.30	11.5	30	0.39

Выявляется также своего рода экстремальная зависимость  $\bar{k}_{ef}$  от числа углеводородных фрагментов концевых аминоксодержащих групп молекулы ПФС с максимумом для III ( $n = 5$ ). При этом величина  $\bar{k}_{ef}$  для III превосходила соответствующую величину для I в ~5 раз. Напомним, что при изучении фотоокисления холестерина в гомогенных условиях заметной зависимости кинетических параметров реакции от длины углеводородного хвоста аминоксодержащих заместителей не наблюдалось. Очевидно, что определенная подвижность порфиринового макроцикла в каналах сульфокатионитового перфторированного сополимера, которая обуславливается наличием углеводородного мостика, – необходимое условие для эффективного функционирования иммобилизованных ПФС.

На основе вывода об эффективности исследуемого процесса фотосенсибилизированного окисления стероидных олефинов лишь в приповерхностных слоях перфторированного сополимера МФ-4СК с характерной толщиной ~0.5 мкм могут быть даны рекомендации для повышения производительности такого процесса. Могут быть использованы разные типы ультрафильтрационных мембран, изготовленных из сополимера МФ-4СК или существующих растворов этого сополимера в изопропиловом спирте. Собственно фотосенсибилизированное окисление холестерина должно проходить в приповерхностных слоях ультра- и микропор перфторированного сульфокатионитового материала при продавливании реакционной смеси через такие мембраны. Другой вариант организации процесса может состоять в использовании жидких мембран на основе растворов сополимера МФ-4СК в изопропиловом спирте с иммобилизованными на полимере молекулами ПФС. При этом реакционный объем “жидкой мембраны” ограничивается устойчивыми в используемых растворителях ультрафильтрационными мембранами, через которые можно осуществлять подачу реагентов и отвод получающихся продуктов. Важно отметить, что образуются одни и те же продукты окисления холесте-

рина при использовании пленочных на основе МФ-4СК и жидких на основе растворов сополимера МФ-4СК мембран.

Работа поддержана МНТЦ (гранты № 1592 № 2280) и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-02-16850).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева А.В., Тимашев С.Ф. // Успехи химии, 2003. Т. 72. № 11. С. 1081.
2. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
3. Евстигнеева Р.П., Лузгина В.Н., Киселева Н.Ю. и др. // Биоорг. химия. 1998. Т. 24. № 3. С. 229.
4. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров, Казань: КГУ, 1987. 224 с.
5. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q. // J. Membr. Sci. 1995. № 100. P. 273.
6. Волков В.И., Корочкова С.А., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. Т. 69. № 6. 1995. С. 1124.
7. Волков В.И., Корочкова С.А., Кири Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Там же. Т. 68. № 7. 1994. С. 1310.
8. Скирда В.Д., Волков В.И. // Там же. Т. 73. № 2. 1993. С. 362.
9. Volkov V.I., Popkov Yu. M., Bessarabov B.A. et al. // J. Membr. Sci. 2000. № 180. P. 1.
10. Джагаров Б.М., Сагун Е.А., Ганжа В.А. // Хим. физика. 1987. Т.6. С. 919.
11. Ranby B., Rabec J.F. // Singlet Oxygen. L.: Wiley, 1978. P. 331.
12. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Кирюхин Ю.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3 С. 548.
13. Кирюхин Ю.И., Соловьева А.Б., Лукашова Е.А. и др. // Там же. 1995. Т. 69. № 5. С. 910.
14. Monroe V. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 19. P. 1861.
15. Wilkinson C., Helman W., Ross A. // J. Phys. Chem. Data. 1993. V. 22. № 1. P. 113.
16. Венедиктов Е.А., Красновский А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. № 1. С. 152.
17. Соловьева А.Б., Лукашова Е.А., Иванова и др. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1989. № 7. С. 1242.
18. Соловьева А.Б., Череменская О.В., Боровков В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С.1601.
19. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
20. Андрианов В.Г., Малкова О.В., Березин Д.Б. // Успехи химии порфиринов. 2001. Т. 3. С. 107.
21. Стужин П.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 12. С. 1677.
22. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. Acid-basic properties of azaporphyrins. Phtalocyanines: Application and properties, Lever: VHC Publishers. 1996. P. 23.
23. Almanac 2002. Bruker, 2002. P. 72.
24. Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L. M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 3555.
25. Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L. M. // Phys. Rev. 1993. V. 47. P. 8565.
26. Solovieva A.B., Lukashova E.A., Vorobiev A.V. et al. // React. Polym. 1991. V. 16. P. 9.

УДК 542.61:547.814.5

## ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛАВОНА И ФЛАВАНОНА

© 2005 г. Н. Н. Погодаева, С. А. Медведева

Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский институт химии

E-mail: npogod@mail.ru

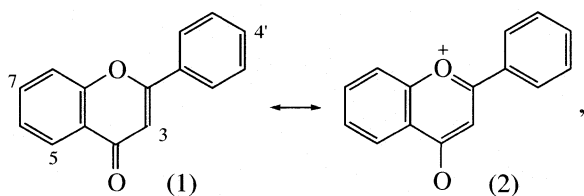
Поступила в редакцию 30.03.2004 г.

Изучено распределение флавона, его 7-, 5-, 3-, 4'-гидрокси-, 3-, 4'-метоксипроизводных, а также 3-гидроксифлаванона в системе октанол–вода. Определены константы гидрофобности флавоноидов. Показано, что гидроксильная группа в положении 4' уменьшает гидрофобные свойства флавона, эта же группа в положениях 7, 5 и 3 их увеличивает, тем сильнее, чем ближе к электроноакцепторной карбонильной группе она расположена.

Флавоноидные соединения весьма широко распространены в растительном мире. Они играют важную роль в жизнедеятельности растений [1] и представляют собой группу природных фенольных веществ, из которых получают эффективные лекарственные препараты [2, 3].

Результаты многочисленных исследований физико-химических и спектральных свойств флавоноидов обобщены в ряде отечественных и зарубежных обзоров [2, 4, 5], однако, гидрофобные свойства их систематически не изучались, хотя константы гидрофобности являются важной характеристикой биологически активных веществ, определяющей их способность проникать через биологические мембраны и взаимодействовать с рецепторами клеток [6].

Цель данной работы – изучение гидрофобных свойств флавона (1)



его гидрокси- и метоксипроизводных, содержащих заместители в биогенетически важных 7-, 5-, 3- и 4'-положениях флавоновой молекулы, а также 3-гидроксифлаванона и установление взаимосвязи между строением этих флавоноидов и их гидрофобностью.

Такой выбор объектов исследования обусловлен тем, что эти функциональные группы наиболее характерны для природных биофлавоноидов, а фармакологическая активность отдельных флавонов и флавонолов, при наличии у них одинакового 2-фенил-4-бензпиранового скелета, определя-

ется различиями в количестве и характере расположения заместителей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все флавоноиды получены синтетическим путем по известным методикам, их физико-химические характеристики (т.пл.,  $^1\text{H}$  ЯМР-, УФ-спектры) соответствуют литературным [7]. Октанол очищали по методике [8], бидистиллированную воду получали перегонкой дистиллированной воды с перманганатом калия. Единственная работа [9], посвященная определению коэффициентов распределения ряда хромонов и флавонов в системе октанол – вода, не содержит подробной методики. Поэтому общепринятую методику [8, 10] дополнили и модифицировали. Исходные растворы флавонов готовили в октанолу и взбалтывали с известным объемом экстрагента (вода, насыщенная октанолом). Время перемешивания 3 ч подобрано экспериментально. Опыты проводили при различных концентрациях ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  моль/л), которые минимально отличались на порядок, при меняющемся соотношении фаз 1 : 10, 1 : 20, 1 : 30, 1 : 35, 1 : 40, 1 : 50 и температуре 20–22°C. После встряхивания водную фазу отделяли от органической и центрифугировали.

Коэффициент распределения рассчитывали по формуле

$$P = c_o/c_v,$$

где  $c_o$  и  $c_v$  – равновесные концентрации веществ в органической и водной фазах, моль/л [10]. Концентрацию флавоноидов после распределения определяли с помощью УФ-спектроскопии. Из-за плохой растворимости в воде для построения калибровочной кривой готовили серию растворов флавоноида в водных растворах, содержащих 10% метилового спирта (“х.ч.”). При выборе ана-



Константы гидрофобности флавоноидов ( $\lg P$ ) в системе октанол–вода, константы гидрофобности заместителей ( $\pi$ )

Соединение	$\lg P$	Заместитель	$\pi$
Флаван	$3.47 \pm 0.05, 3.56$ [9]		
7-Гидроксифлаван	$3.56 \pm 0.07, 3.62$ [9]	ОН	0.09, 0.06 [9]
4'-Метоксифлаван	$3.52 \pm 0.05$	ОСН <sub>3</sub>	0.05
4'-Гидроксифлаван	$3.30 \pm 0.05, 3.2$ [9]	ОН	-0.17, -0.36 [9]
5-Гидроксифлаван	$3.77 \pm 0.09$	ОН	0.3
3-Гидроксифлаван	$4.17 \pm 0.05$	ОН	0.7
3-Метоксифлаван	$3.58 \pm 0.07$	ОСН <sub>3</sub>	0.11
3-Метилфлаван	3.92 [9]	СН <sub>3</sub>	0.36
3-Гидроксифлаванон	$2.57 \pm 0.03$	ОН	

литической длины волны предпочтение отдавалось длинноволновому максимуму. Во всех случаях при определении концентрации вещества в водной фазе, чтобы избежать ошибки, мы не только находили оптическую плотность при аналитической длине волны, но снимали полный спектр вещества. В случае флавана концентрацию в органической фазе после распределения определяли как разность между исходной концентрацией и концентрацией вещества в водной фазе. В дальнейшем, когда было возможно, концентрацию флавоноидов после распределения определяли в каждой из фаз. Для чего дополнительно строили калибровочную кривую в октанол. При изучении распределения 7-, 3- и 4'-гидроксифлавонов водная фаза подкислялась 1 н НСl до рН 2–3 для предотвращения процесса диссоциации. Измерения оптической плотности водной фазы проводили на спектрофотометре СФ-26 в 1, 2, 5 и 10 см кюветках, а органической фазы в 0.005, 0.05, 0.02 см кюветках.

Достоверность полученных величин констант гидрофобности оценивали среднеквадратической ошибкой и доверительным интервалом, вычисленным при 95% вероятности по формулам [11]. Значения  $\lg P$  и констант гидрофобности заместителей ( $\pi$ ) представлены в таблице.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно, исследованные соединения имеют высокие значения констант гидрофобности. Полученные нами константы для флавана, его 7- и 4'-гидроксипроизводных хорошо совпадают с литературными [9]. Используя найденные константы гидрофобности, мы вычислили константы гидрофобности заместителей [10]

$$\pi = \lg P_x - \lg P,$$

где  $P$  и  $P_x$  – константы распределения исходного соединения и его замещенного производного.

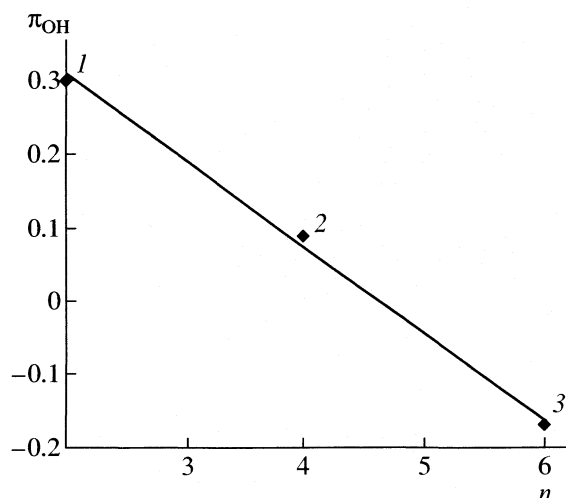
Метоксильные заместители, независимо от положения, не оказывают заметного влияния на гидрофобные свойства флавана. Замена метоксильной группы в положении 4' на полярную гидроксильную группу, уменьшает гидрофобность флавана. Аналогичное уменьшение гидрофобности наблюдается при введении гидроксильной группы в молекулу бензола [11]. Однако гидрофильный характер ОН-группы в 4'-гидроксифлаване ( $\pi_{\text{он}} = -0.17$ ) уменьшается по сравнению с фенолом ( $\pi_{\text{он}} = -0.67$ ) за счет сопряжения неподеленной пары электронов гидроксильной группы с карбонильной группой [12].

Гидроксильная группа в положении 7 или 5 увеличивает гидрофобность флавана. Разницу между  $\pi$ -константами 7-гидрокси- и 5-гидроксифлавонов можно объяснить уменьшением растворимости в воде 5-гидроксифлавана за счет образования внутримолекулярной водородной связи [12]. Однако, как видно из рис. 1, наблюдается прямолинейная зависимость между значениями  $\pi$ -констант и числом связей между карбонильной и гидроксильной группами. Величина  $\pi$ -константы тем больше, чем ближе к электроноакцепторной карбонильной группе расположена соответствующая фенольная ОН-группа.

Наиболее гидрофобным среди изученных соединений является 3-гидроксифлаван, который имеет более высокое значение  $\lg P$  даже по сравнению с 3-метилфлаваном (таблица). Этот факт согласуется с приведенными ранее [13] доказательствами повышения ароматичности пиринового фрагмента за счет стабилизации пирилиевой структуры (2) при введении протонодонорной гидроксильной группы непосредственно в гетероцикл.

Как известно, распределение вещества в двух несмешивающихся фазах – органической и водной – сопровождается образованием сольватов и гидратов соответственно [10]. При этом величина  $\pi$ -константы заместителя определяется логарифмом отношения констант образования гидратов





**Рис. 1.** Зависимость между значениями  $\pi$ -констант для фенольных ОН-групп и числом связей ( $n$ ) между карбонильной и соответствующей ОН-группой в монозамещенных флавонах (коэффициент корреляции 0.996; включение данных для 3-гидроксифлавона уменьшает коэффициент корреляции до 0.912): 1 – 5-гидроксифлавоны, 2 – 7-гидроксифлавоны, 3 – 4'-гидроксифлавоны.

$K_B$ ,  $K'_B$  и сольватов  $K_O$ ,  $K'_O$  двух родственных веществ в данном растворителе и воде

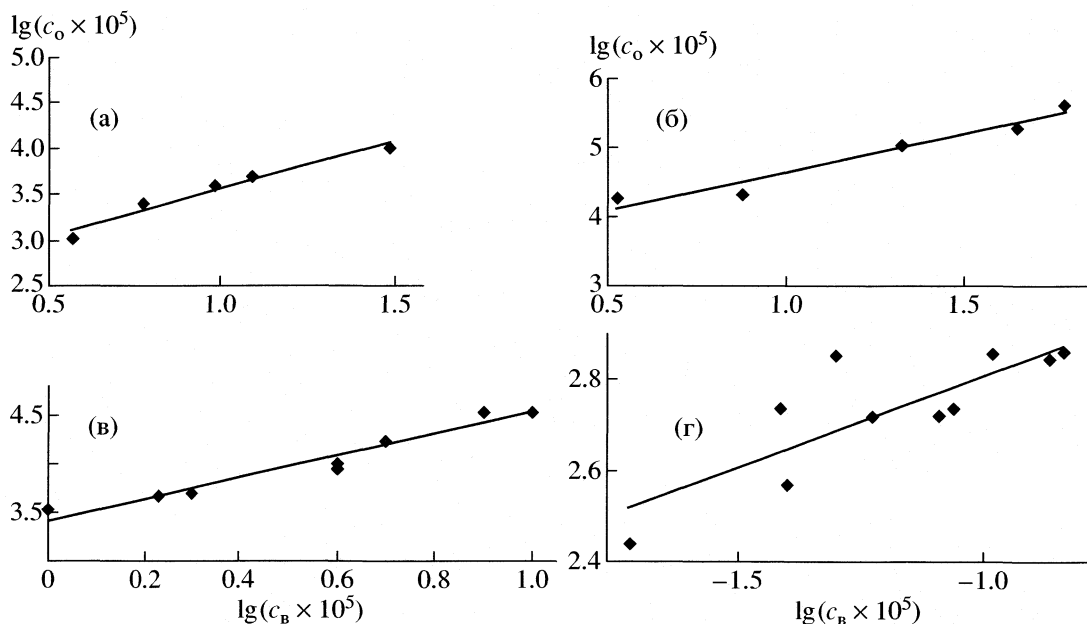
$$\pi = \lg(K'_O K_B) / (K_O K'_B).$$

Наблюдаемое повышение гидрофобности флавоны при введении гидроксильных групп можно

связать с увеличением констант образования сольватов за счет поляризации связи С–О, специфичной для каждого из моногидроксифлавонов. 3-Гидроксифлавоны являются единственным соединением, для которого обнаружена зависимость значения  $\lg P$  от соотношения фаз. Чем меньше соотношение фаз, тем больше значение  $\lg P$  (при одинаковой исходной концентрации).

Для всех изученных флавонов зависимость  $\lg c_o$  от  $\lg c_b$  описывается прямыми (с коэффициентами корреляции 0.93–0.96), наклоненными к оси абсцисс под углом близким к 45 град (рис. 2). Такой характер корреляции свидетельствует об отсутствии димеризации флавонов как в водной, так и в органической фазах при всех исследованных концентрациях независимо от соотношения фаз. Однако, в случае 3-гидроксифлавоны удовлетворительной корреляции не наблюдается, а  $\text{tg } \alpha = 0.79$ , следовательно, он образует ассоциаты в одной из распределительных фаз [10]. Чтобы исключить влияние ассоциатов на коэффициент распределения 3-гидроксифлавоны, для расчета  $\lg P$  использовали значения, полученные при соотношении фаз 1 : 30 и больше.

Образование ассоциатов в случае 3-гидроксифлавоны, вероятно, можно объяснить его высокой гидрофобностью и особенностями водородного связывания в этом соединении. Действительно, по данным рентгеноструктурного анализа [14], водород гидроксильной группы в 3-гидроксифлавоны способен одновременно участвовать в образова-



**Рис. 2.** Зависимости между логарифмами равновесных концентраций флавонов: а – 3-гидроксифлаванон,  $\text{tg } \alpha = 1.03$ ; б – 5-гидроксифлавоны,  $\text{tg } \alpha = 1.10$ ; в – флавоны,  $\text{tg } \alpha = 1.12$ ; г – 3-гидроксифлавоны,  $\text{tg } \alpha = 0.79$ .

нии внутримолекулярной и межмолекулярной связи с соседней молекулой. Для 5-гидроксифлавона рентгеноструктурный анализ показал наличие только внутримолекулярной водородной связи [15]. Метилирование 3-гидроксифлавона, а также гидрирование двойной связи в положении 2, 3, приводящее к нарушению копланарности пиринового фрагмента, уменьшает его гидрофобные свойства.

Следует заметить, что в зависимости от строения гетероциклического фрагмента, флавоноиды делятся на несколько классов [1]. По этому признаку флавоны, 3-гидроксифлавоны и 3-гидроксифлаваноны являются родоначальниками трех разных классов биофлавоноидов. Если расположить эти соединения по степени уменьшения их гидрофобных свойств, то получим следующий ряд: 3-гидроксифлаванон > флавоны > 3-гидроксифлавоны.

Константы гидрофобности флавоноидов в сочетании с другими физико-химическими параметрами ( $pK_a$ , индукционные константы заместителей) могут быть использованы для установления количественной взаимосвязи биологической активности с их химическим строением (через корреляцию структура–свойство). Выявление факторов, определяющих биологическую активность флавоноидов, позволит прогнозировать структуру новых перспективных лекарственных препаратов на их основе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. М.: Наука, 1993. 272 с.
2. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1988. 143 с.
3. Flavonoids in Health and Disease/Ed. by C.A. Rice-Evans, L. Packer N.Y.-Basel- Hong-Kong, 1998. P. 137.
4. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The systematic identification of flavonoids. Springer- Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y., 1970. P. 230.
5. Harnborne J.B., Swain T. The ultraviolet and nuclear magnetic resonance analysis of flavonoids. Z.-N.-Y.: Acad. Press, 1969. P. 123–170.
6. Lipophilicity in Drug Action and Toxicology / Ed. by V. Pliska, B. Testa, H. Waterbeemd VCH, Weinheim, 1996. 438 p.
7. Погодаева Н.Н. Изучение кислотно-основных свойств флавоноидных соединений. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: 1974.
8. Fujita T., Iwasa J., Hansch C. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5175.
9. Recanatini M. // Quant. Struct.-Act.Relat. 1987. V. 6. P. 12.
10. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1973. 216 с.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. С. 29–111.
12. Leo A., Hansch C., Elkins // Chemical Reviews. 1966. V. 71. P. 525.
13. Тюкавкина Н.А., Погодаева Н.Н., Бродская Э.И., Сапожников Ю.М. // Химия природ. соединений. 1975. С. 583.
14. Etter M.C., Urbanczyk-Lypkowska Z., Baer S. // J. of molecular structure. 1986. V. 144. P. 155.
15. Shoja M. // Acta. Cryst. 1990. V. 46. P. 517.

УДК 541.183:621.315.592.4

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ InSb–CdTe

© 2005 г. И. А. Кировская, Е. В. Миронова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 14.05.2004 г.

С использованием методов ИК-спектроскопии, измерения рН-изоэлектрического состояния, кондуктометрического титрования изучены кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb–CdTe, эвакуированных в атмосферных условиях, а также подвергнутых воздействию газов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) и  $\gamma$ -облучению. Определены природа, сила и концентрация кислотных центров. Оценено изменение их концентрации под влиянием указанных факторов и при изменении состава системы.

Данная работа представляет часть исследований поверхностных свойств новой системы InSb–CdTe, направленных на поиск перспективных материалов современной техники, адсорбентов и катализаторов [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляли собой порошки ( $s_{\text{уд}} = 0.405 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пленки ( $d = 0.25\text{--}0.35 \text{ мкм}$ ) InSb, CdTe, их твердых растворов замещения  $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  ( $x = 0.01\text{--}0.05$  и  $0.94\text{--}0.99$ ), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [2]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ( $T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$ ,  $P = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Па}$ ) на стеклянные пластины, монокристаллы KBr и электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [3].

Кислотно-основные свойства поверхности изучали методом ИК-спектроскопии, гидrolитической адсорбции (определение рН-изоэлектрического состояния), механохимии, неводного кондуктометрического титрования [4, 5].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### ИК-спектроскопические исследования

Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям (рис. 1), поверхность бинарных компонентов и твердых растворов системы InSb–CdTe, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы (полосы  $1850$  и  $730\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ ), угле-

родсодержащие соединения (полосы  $2350$  ( $\text{CO}_2$ ),  $1100$  ( $\text{C-O}$ ),  $2950$  и  $980$  ( $\text{C-H}$ )  $\text{см}^{-1}$ ), собственные оксиды (полоса  $610 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{B-O}$ )).

После термической вакуумной обработки до минимального газовыделения поверхность, как и в [4, 6], практически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидов.

#### Определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ )

В таблице приведены основные результаты определения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  поверхности компонентов системы InSb–CdTe, длительно хранившихся на воздухе, экспонированных в диоксиде азота, аммиаке и подвергнутых  $\gamma$ -облучению. Согласно значениям  $\text{pH}_{\text{изо}}$ , поверхность InSb и твердых растворов с его избытком имеет слабокислый характер, а поверх-

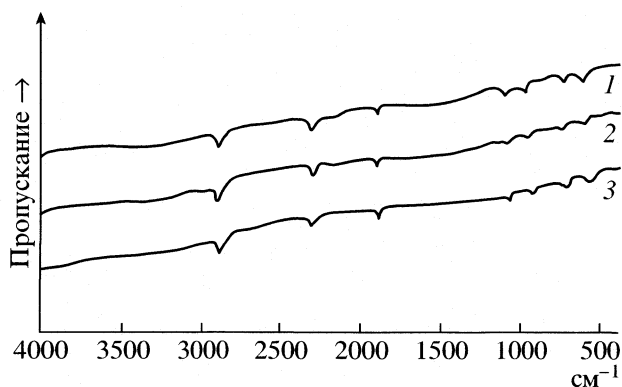


Рис. 1. ИК-спектры поверхности пленок CdTe (1),  $(\text{InSb})_{0.01}(\text{CdTe})_{0.99}$  (2) и  $(\text{InSb})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$  (3), экспонированных на воздухе.

Значения водородного показателя изоэлектрического состояния ( $pH_{\text{изо}}$ ) поверхности компонентов системы твердых растворов  $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ , подвергнутых различным обработкам

$x$	I	II	III	IV	V
1.0	6.7	6.63	6.91	5.82	5.62
0.99	6.57	–	7.10	–	5.65
0.98	7.57	–	–	–	5.8
0.97	7.2	–	–	–	5.65
0.95	6.56	–	–	–	–
0.05	7.47	7.08	–	7.47	7.51
0.04	7.53	7.11	–	7.54	7.35
0.03	7.60	7.12	–	7.56	7.3
0.01	7.43	7.10	–	7.43	6.98
0.0	7.34	7.05	7.55	7.34	6.95

Обозначения: I – хранение на воздухе, II и III – экспонирование в атмосфере  $\text{NO}_2$  при 300 К (17 ч), IV и V –  $\gamma$ -облучение доз 0.18 и 0.54 Мрад соответственно.

ность CdTe и твердых растворов с его избытком – слабощелочной. Как в первом, так и во втором случае зависимость  $pH_{\text{изо}}$  от состава, подобно таковым для структурных характеристик ( $a$ ,  $d_{hkl}$ ,  $\rho_r$ ) и ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), носит экстремальный характер. Отмеченная аналогия в зависимостях “свойство–состав” с учетом ранее проведенного анализа в [7] и данных авторов [8, 9] может служить дополнительным подтверждением образо-

вания в системе InSb–CdTe твердых растворов замещения.

Характер зависимости  $pH_{\text{изо}}$  от состава сохраняется также при воздействиях газов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) и  $\gamma$ -облучения. При этом в атмосфере  $\text{NO}_2$  и при  $\gamma$ -облучении происходит подкисление, в атмосфере  $\text{NH}_3$  – подщелачивание поверхности. Поведение водородного показателя в газах можно объяснить, опираясь на известные положения о механизме взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [10].

В данном случае молекулы  $\text{NO}_2$  проявляют кислотные свойства, вступая в дативную связь типа  $\text{NO}_2^{\delta-} - \text{B}^{+\delta}$  с основными центрами поверхности, обладающими избыточной электронной плотностью. В их роли могут выступать поверхностные атомы В (Sb, Te), а также структурные дефекты. Молекулы  $\text{NH}_3$  ведут себя как основания, образуя донорно-акцепторные комплексы  $\text{NH}_3^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}$  за счет смещения электронной пары атома азота на свободные орбитали поверхностных кислотных центров, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные атомы А с определенным участием вакансий атомов В.

В рамки тех же положений укладывается и поведение поверхности компонентов изучаемой системы под воздействием  $\gamma$ -облучения. В согласии с ними молекулы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и им подобные, как отмечено выше, взаимодействуют преимущественно с координационно-ненасыщенными поверхностными атомами с образованием донорно-акцепторных или дативных связей. Эти образования могут быть источниками ион-радикалов вследствие полной ионизации при дополнительном захвате свободных электрона или дырки, чему благоприятствует участие близлежащих дефектов.

Под воздействием  $\gamma$ -облучения создаются достаточно стабильные радиационные дефекты (прежде всего, структурные) в объеме и на поверхности. Они выступают либо непосредственными центрами адсорбции, либо донорами и акцепторами электронов, участвующих в адсорбционной связи. В результате происходит разряжение ионизированных примесей, находящихся на реальной поверхности, что сопровождается ослаблением или исчезновением соответствующих полос в ИК-спектрах (С–О, В–О, группы  $\text{OH}^-$ ), а также облегчаются диссоциация адсорбированной воды с образованием связей Me–Н и дегидратация поверхности. Действительно, наблюдаемое уменьшение значений  $pH_{\text{изо}}$  под воздействием  $\gamma$ -облучения указывает на уменьшение содержания  $\text{OH}$ -групп и увеличение содержания ионов водорода, т.е. подтверждается вывод о дегидрата-

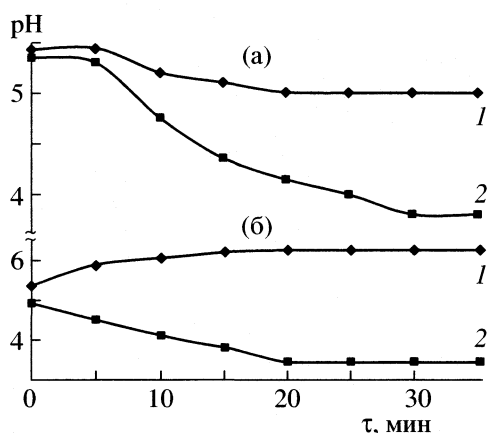


Рис. 2. Кинетические изотермы диспергирования в воде крупнодисперсных порошков InSb (а) и CdTe (б), экспонированных на воздухе (1) и подвергнутых  $\gamma$ -облучению дозой 0.54 Мрад (2).

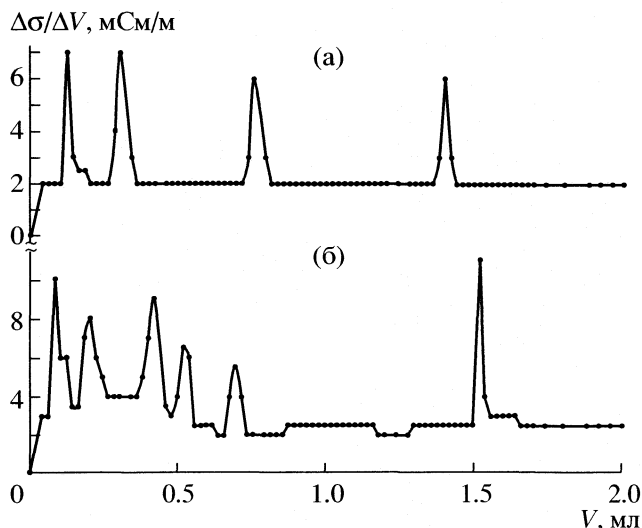


Рис. 3. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования порошка CdTe, экспонированного на воздухе (а) и в NO<sub>2</sub> (б); V – объем этилата калия.

ции поверхности и образовании водородных соединений Me–H при  $\gamma$ -облучении.

#### Механохимические исследования

Результаты этих исследований, проводимых со свежесформированными поверхностями [1], подтвердили и дополнили результаты определения рН-изоэлектрического состояния. На рис. 2 приведены зависимости рН среды от времени диспергирования в воде крупнодисперсных порошков InSb, CdTe, экспонированных на воздухе и подвергнутых  $\gamma$ -облучению. Диспергирование InSb и CdTe, экспонированных на воздухе, сопровождается соответственно подкислением и подщелачиванием среды. При диспергировании тех же образцов, но предварительно подвергнутых  $\gamma$ -облучению, в обоих случаях наблюдается существенное подкисление среды.

Таким образом, использование свежесформированной поверхности позволило более явно продемонстрировать ее кислотно-основные свойства и тенденцию к увеличению кислотности под воздействием  $\gamma$ -облучения.

#### Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование компонентов системы InSb–CdTe позволило выявить несколько типов кислотных центров, определить их общую концентрацию и изменение последней под воздействием газов (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>). Представленные на рис. 3 типичные (для бинарных полупроводников и твердых растворов) дифференциальные кривые кондуктометрического титрования со-

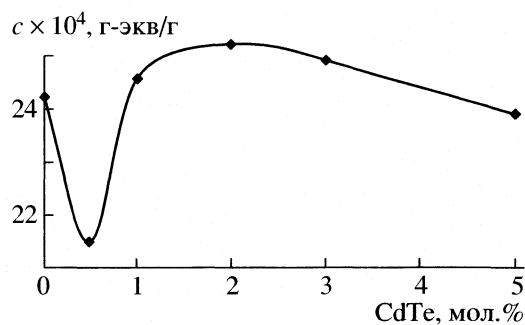


Рис. 4. Зависимость общей концентрации кислотных центров компонентов системы InSb–CdTe, экспонированных на воздухе, от состава.

держат четыре пика. Это свидетельствует о присутствии на поверхности четырех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках [4], должны выступать преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (люисовские центры) и адсорбированные молекулы H<sub>2</sub>O, группы OH<sup>–</sup> (бренстедовские центры). Здесь уместно отметить, что в ряду InSb  $\rightarrow$  (InSb)<sub>x</sub>(CdTe)<sub>1-x</sub>  $\rightarrow$  CdTe прослеживается тенденция смещения точки рН<sub>изо</sub> (монотонного или через экстремум) в щелочную область.

Экспонирование образцов в атмосфере NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> приводит к появлению дополнительных пиков на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования, а, следовательно, и новых, скорее всего, бренстедовских кислотных центров [5]. Отсутствие на них каких-либо изменений при  $\gamma$ -облучении небольшой дозой (0.18 Мрад) позволяет сделать вывод, как и при определении рН-изосостояния, о практической неизменности (при этой дозе) кислотно-основных свойств поверхности.

Зависимость общей концентрации кислотных центров ( $c_{KC}$ ), рассчитанной по всем пикам, от состава системы InSb–CdTe имеет экстремальный характер с минимумом при  $x = 0.5$  и максимумом при  $x = 2$  мол. % CdTe (рис. 4), т.е. при указанных составах твердые растворы обладают наименьшей ( $2.148 \times 10^{-3}$  г-экв/г) и наибольшей ( $2.522 \times 10^{-3}$  г-экв/г) концентрацией кислотных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.

3. Тонкие пленки селенида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
5. Кировская И.А., Буданова Е.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 667.
6. Кировская И.А., Азарова О.П. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1663.
7. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 166 с.
8. Бродовой В.А., Вялый Н.Г., Кнорозок Л.М. // Неорганич. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 303.
9. Скоробогатова Л.А., Хабаров Э.Н. // Физика полупроводников. 1974. Вып. 2. С. 401.
10. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.

УДК 577.150.3

## АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МОНОМЕРЕ $\beta$ -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ ИЗ ПЕЧЕНИ БЫКА ПРИ ТЕРМОИНАКТИВАЦИИ ФЕРМЕНТА

© 2005 г. Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко

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

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Показано, что мономерная  $\beta$ -галактозидаза (КФ 3.2.1.23) из печени быка при термоинактивации обнаруживает гетерогенность, обусловленную возникновением в растворах фермента активных конформеров, отличающихся стабильностью. Установлено, что существование таких конформеров является возможной причиной наличия двух кинетических режимов термоинактивации при 45°C с эффективными константами скорости  $k_1 = 1.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{II} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . С помощью кинетического анализа активации фермента под влиянием субстрата выявлена конформационная подвижность мономеров и рассчитаны константы скорости конформационного перехода свободного фермента ( $E \rightarrow E'$ ) и фермент-субстратного комплекса ( $ES \rightarrow E'S$ ) мономерной  $\beta$ -галактозидазы из печени быка ( $2.5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $12.5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  соответственно).

Фермент  $\beta$ -галактозидаза (КФ 3.2.1.23) осуществляет гидролиз гликозидной связи в лактозе и других дисахаридах и их аналогах. Наиболее изучены  $\beta$ -галактозидазы бактериального и грибоного происхождения.  $\beta$ -Галактозидазы животного происхождения в настоящее время интенсивно изучаются. Существует по крайней мере три типа этого фермента в тканях животных и человека, один из которых – так называемая нейтральная  $\beta$ -галактозидаза. Этот растворимый фермент локализуется главным образом в цитоплазме и существует в виде мономеров, обладающих более низкой молекулярной массой, чем другие аналоги, и проявляет максимальную активность в широком интервале значений pH (5–9). В тканях бычьей печени 95% общей  $\beta$ -галактозидазной активности приходится на нейтральный фермент с молекулярной массой мономеров 41 кДа [1]. Две формы нейтральной  $\beta$ -галактозидазы  $N_1$  и  $N_2$  с более низкими значениями молекулярных масс 37.5–39.5 кДа выделены из печени человека [2]. Растворимые формы нейтральной  $\beta$ -галактозидазы выделены из организма крысы [3] и кролика [4–6]. Объект данного исследования – нейтральная  $\beta$ -галактозидаза из печени быка (мономер с молекулярной массой 41 кДа и оптимумом pH активности 7.5). Термоинактивацию фермента проводили в оптимуме pH активности в фосфатном буфере, активность определяли по начальной скорости гидролиза синтетического субстрата (2-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозид) при 20°C.

### *Кинетика термоинактивации мономерной $\beta$ -галактозидазы*

Поскольку  $\beta$ -галактозидазы бактериального и грибоного происхождения обладают четвертичной структурой, процесс их термоинактивации подчиняется диссоциативному механизму, а на кривых термоинактивации наблюдается “излом”, разделяющий два кинетических режима: обратимую диссоциацию активного димера на неактивные мономеры и необратимую денатурацию мономера (см., например, [7]). Поскольку константа равновесия диссоциации является размерной величиной, то связанные с нею координаты точки “излома” на кинетической кривой термоинактивации должны зависеть от начальной концентрации фермента, что и наблюдается на опыте [7, 8]. Из-за обратимости процесса диссоциации измеряемые на опыте эффективные константы скорости первого порядка также зависят от начальной концентрации фермента и связаны с истинными значениями соответствующих констант определенными соотношениями, приведенными в работе [8].

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые термоинактивации мономерной  $\beta$ -галактозидазы из печени быка при 40°C (кривая 1) и при 45°C (кривые 2 и 3). При 40°C (1) фермент не теряет каталитической активности по крайней мере в течение 5 ч, эта закономерность сохраняется и после длительного хранения образца. При 45°C (2) на кинетической кривой существует индукционный период (1 ч), за которым следует инактивация фермента. После хранения образца фермента

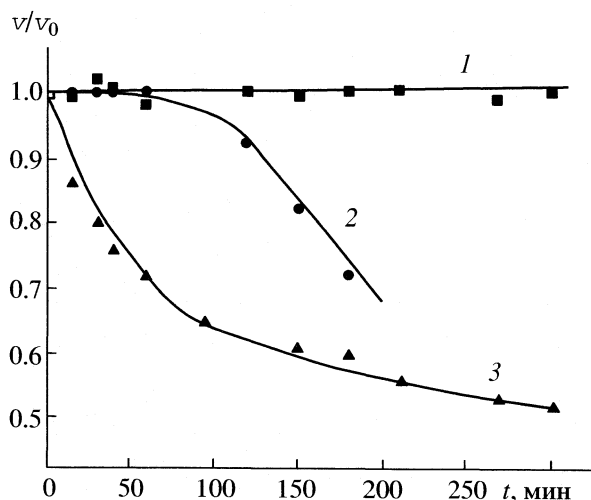


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из печени быка в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.5) при 40°C (1) и при 45°C (2 и 3), причем 3 – образец после длительного хранения.

индукционный период исчезает (рис.1, кривая 3). Наличие индукционного периода на кривых термоинактивации свидетельствует о скрытых изменениях в ферменте под влиянием температуры, приводящих к возникновению менее стабильной формы. Этот факт указывает на существование по крайней мере двух изоферментных форм мономеров  $\beta$ -галактозидазы, отличающихся термостабильностью, или на возникновение неспецифических активных ферментных ассоциатов. В последнем случае на кривой 2 рис. 2 положение точки “излома” должно было бы зависеть от начальной концентрации белка, чего не наблюдалось на опыте. Кроме того, неспецифические ассоциаты  $\beta$ -галактозидазы при повышении температуры, необходимой для термоинактивации, неизбежно диссоциируют на мономеры. Наличие точки “излома” ( $\tau$ ) на кривой 2 рис. 2 указывает на присутствие или возникновение в процессе эксперимента в препарате фермента по крайней мере двух мономерных форм, отличающихся стабильностью – более стабильная активная форма  $E_I$  с эффективной константой скорости инактивации  $k_I = 1.4 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и более стабильная активная форма  $E_{II}$  с эффективной константой скорости инактивации  $k_{II} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Последняя величина практически совпадает со значением константы скорости инактивации фермента, определенной по данным кривой 1 на рис. 2 ( $k = 2.7 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ). Полученные экспериментальные данные указывают на скрытые конформационные изменения в активном мономере под влиянием температуры –

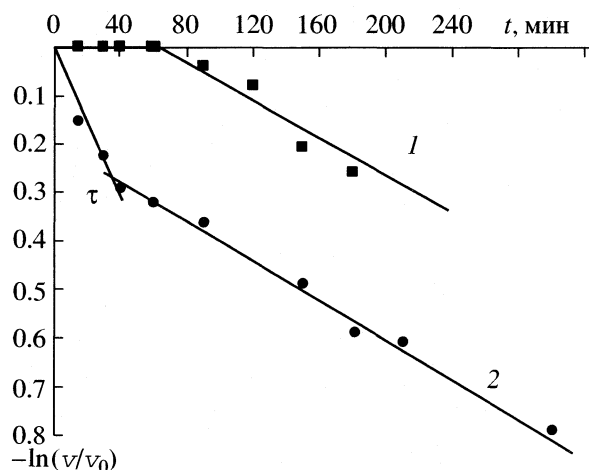
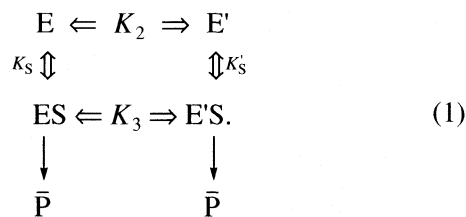


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из печени быка при 45°C в координатах раствор уравнения первого порядка: нативный фермент (1) и образец после длительного хранения (2);  $\tau$  – точка излома. Эффективные константы скорости термоинактивации первого порядка  $k = 2.7 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (1),  $1.4 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и  $2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  до и после точки излома (2).

конформационные переходы типа  $E_I \longleftrightarrow E_{II}$ . Этот переход может сопровождаться наличием промежуточных активных форм. Кинетический анализ конформационных изменений в мономерном ферменте впервые проведен в [9].

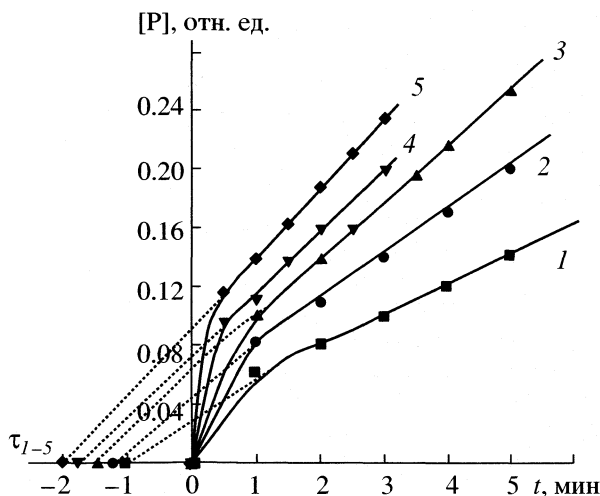
#### Конформационные изменения в ферменте

Простейшая кинетическая схема – это кинетический механизм, который принимает во внимание превращение фермента субстратом из состояния с определенными каталитическими свойствами в состояние с другими каталитическими свойствами. Фермент в этом случае можно представить в виде двух взаимопревращающихся форм ( $E$  и  $E'$ )

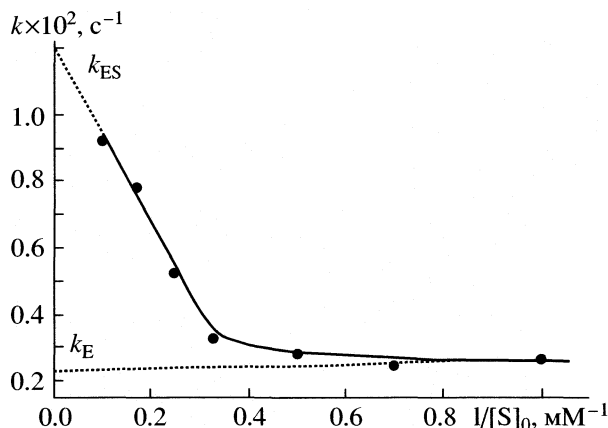


На схеме (1),  $P$  – продукт реакции,  $K_S$  и  $K'_S$  – субстратные константы,  $K_S = [E][S]/[ES]$  и  $K'_S = [E'][S]/[E'S]$  соответственно, а  $K_2$  и  $K_3$  – константы равновесия соответствующего конформационного перехода фермента под влиянием субстрата или любого другого компонента. Равновесие  $E + S \longleftrightarrow ES$  и  $E' + S \longleftrightarrow E'S$  устанавливаются очень быстро по сравнению с равновесиями





**Рис. 3.** Зависимости количества *o*-нитрофенола (продукт гидролиза *o*-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозида) от времени при разных начальных концентрациях субстрата: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 6 mM (5). Кинетические кривые имеют “всплеск” на начальном участке кривой. На отрицательной полуоси времен продолжение линейного участка кинетической кривой, соответствующему стационарному режиму реакции, отсекает  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  и  $\tau_5$  соответственно кривым 1–5.



**Рис. 4.** Зависимость эффективной конформационной константы скорости от обратной величины начальной концентрации субстрата. Экстраполяцией к  $[S]_0 \rightarrow 0$  и  $[S]_0 \rightarrow \infty$  определены соответственно константа скорости конформационного перехода свободного фермента и фермент–субстратного комплекса мономерной  $\beta$ -галактозидазы из печени быка под влиянием субстрата.  $k_E = 1.2 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $k_{ES} = 12.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ .

$E \rightleftharpoons E'$  и  $ES \rightleftharpoons E'S$ . Если  $ES$  активнее  $E'S$ , то на кинетических кривых накопления продукта реакции наблюдается замедление реакции. Если же  $E'S$  активнее  $ES$ , то на кинетической кривой можно заметить “всплеск”, что и наблюдается на опыте (рис. 3). Зависимость скорости ферментативной реакции от времени подчиняется экспоненциальному закону

$$v_t = v_{\text{ст}} + (v_0 - v_{\text{ст}})e^{-kt}, \quad (2)$$

где  $v_t, v_0$  и  $v_{\text{ст}}$  – текущая, начальная ( $t \rightarrow 0$ ) и стационарная ( $t \rightarrow \infty$ ) скорость ферментативной реакции соответственно. Константа  $k$  в уравнении (2) имеет смысл эффективной константы скорости псевдопервого порядка, которая в общем случае зависит от начальной концентрации субстрата

$$k = k_2 \left( 1 + \frac{k_3[S]_0}{k_2 K_S} \right) \times \left( \frac{1}{1 + [S]_0/K_S} + \frac{1}{K_2(1 + [S]_0/K_S')} \right), \quad (3)$$

где ( $K_2 = k_2/k_{-2}$ ). Зависимость концентрации продукта от времени имеет вид уравнения

$$[P] = v_{\text{ст}}t - (v_{\text{ст}} - v_0)(1 - e^{-kt})/k. \quad (4)$$

Если  $v_{\text{ст}} > v_0$ , на кинетической кривой появляется лаг-период, в противном случае, когда  $v_{\text{ст}} < v_0$  – на

начальном участке кинетической кривой обнаруживается “всплеск”

$$\tau = \frac{v_{\text{ст}} - v_0}{v_{\text{ст}}} \frac{1}{k}. \quad (5)$$

Прямая, касательная к линейному участку кинетической кривой, тангенс которой равен  $v_{\text{ст}}$ , отсекает на оси времен отрезок  $\tau$  (5). Отсюда можно определить значение конформационной константы скорости при разных начальных концентрациях субстрата, как это показано на рис. 3. На рис. 4 представлена зависимость конформационной константы скорости от начальной концентрации субстрата в координатах  $k(1/[S]_0)$ . Экстраполяция к  $[S]_0 \rightarrow 0$  позволяет определить конформационную константу для свободного фермента ( $E \rightarrow E'$ ), которая оказалась равной  $2.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . При  $[S]_0 \rightarrow \infty$  можно определить конформационную константу для фермент–субстратного комплекса ( $ES \rightarrow E'S$ ), приблизительно равную  $0.125 \text{ c}^{-1}$ .

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что мономеры  $\beta$ -галактозидазы из печени быка конформационно подвижны как в виде свободного фермента ( $E$ ), так и в виде фермент–субстратного комплекса ( $ES$ ). Этот факт может играть существенную роль в процессе термоинактивации фермента. Наличие активных конформеров в растворах мономерной  $\beta$ -галактозидазы ( $E$ ) при разных температурах в фосфатных буферных растворах (рН 7.5) может быть решающим фактором появления двухстадийных ки-

нетических кривых (рис. 2), если конформеры при этом отличаются стабильностью.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Distler J.J., Jourdian G.W.* // J. of Biol. Chem. 1973. V. 248. № 19. P. 6772.
2. *Ben-Yoseph Y., Shapira E., Edelman D. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1977. V. 184. P. 373.
3. *Dutta P., Majumder G.C.* // Biochem. Cell Biol. 1993. V. 71. P. 22.
4. *Paez de la Cadena M., Rodriguez-Berrocal J., Cabezas J.A., Perez Gonzalez N.* // Biochimie. 1986. V. 68. P. 251.
5. *Van Zutphen L.F., den Bieman M.G., Fox R.R.* // Biochem. Genet. 1983. V. 21. P. 177.
6. *Martinez-Zorzano V.S., Rodrigues Berrocal F.J., Cabezas J.A., Paez de la Cadena M.* // Kidney Int. 1989. V. 35. P. 1295.
7. *Атякиева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1510.
8. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Итоги науки и техники. Биотехнология. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 5. С. 50.
9. *Frieden C.* // J. Biol. Chem. 1970. V. 245. P. 5788.

## О МИКРОГЕТЕРОГЕННОМ СТРОЕНИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ (РАСТВОРОВ) В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2005 г. В. М. Залкин

Поступила в редакцию 21.07.2004 г.

Приведен ряд соображений, опровергающих представление об образовании межфазного переходного слоя в эвтектических сплавах в жидком состоянии.

В последние годы опубликованы статьи [1, 2], посвященные строению эвтектических сплавов в жидком состоянии. Полностью подтверждающая нашу концепцию [3–6] о строении таких расплавов (не приводя соответствующих ссылок) авторы [1, 2] вносят в эту концепцию принципиальное изменение. С этим изменением нельзя согласиться – как показано ниже, оно опровергается рядом теоретических соображений и экспериментальных фактов. Для дальнейшего обсуждения необходимо кратко изложить нашу концепцию.

Согласно этой концепции о строении эвтектических сплавов и некоторых других положениях общей теории эвтектик (существенно отличающейся от “классической” теории) взаимная растворимость компонентов эвтектических сплавов ограничена не только в твердом, но и в жидком состоянии – в широком интервале температур компоненты в расплаве почти не смешиваются (во многих системах растворимость небольшая). Вместо расслоения, обычного для систем с несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии, в эвтектических системах – как при плавлении сплавов, так и при растворении в одном жидком компоненте другого (жидкого или твердого) – происходит самопроизвольное диспергирование с образованием термодинамически равновесной лиофильной дисперсной системы. Образование такой дисперсии обусловлено определенным соотношением строения и свойств компонентов (атомных размеров, температур плавления и др.). Состояние лиофильной дисперсной системы в данном случае энергетически более выгодно, чем образование истинного раствора или расслоение. Это состояние, являющееся равновесным, устойчиво без какой-либо дополнительной стабилизации. Ограниченная смешиваемость компонентов эвтектик в расплаве получила в последующие годы прямое экспериментальное подтверждение в исследованиях расплавов, выполненных дифрак-

ционными методами (например [7, 8]), а также методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС)<sup>2</sup>. Авторы [1, 2] подтверждают двухфазность эвтектических расплавов.

Важнейшим свойством эвтектик является значительное межатомное взаимодействие контактирующих фаз на поверхности раздела. По нашей концепции – и это подтверждено экспериментами – фазы в эвтектиках в твердом и в жидком состоянии контактируют сопрягающимися комплексами атомов, имеющими определенное сходство в расположении атомов. Вследствие некоторых различий в параметрах сопрягающихся комплексов силы межатомного взаимодействия фаз обуславливают упругое деформирование этих комплексов (для уменьшения размерного несоответствия) и, соответственно, напряжения на межфазной поверхности. Сравнительно небольшие различия в параметрах сопрягающихся комплексов атомов контактирующих фаз в жидких сплавах возрастают при кристаллизации эвтектик. Поэтому кристаллизация сопровождается значительным ростом упругих напряжений на поверхности раздела фаз; такое состояние эвтектик характеризуется повышенным термодинамическим потенциалом системы, является неравновесным. Переход в равновесное состояние достигается только при плавлении эвтектики. Значительные напряжения на поверхности раздела кристаллических фаз, в сочетании с другим следствием межатомного взаимодействия – ослаблением собственных межатомных связей в граничных слоях контактирующих фаз – и обуславливают легкоплавкость эвтектик – переход в жидкое состояние при пониженной температуре. Эти же физические факторы обуславливают контактное плавление макроскопических кристаллов при эвтектической температуре.

<sup>2</sup> В закаленных сплавах фиксируется двухфазная структура. Как показано в ряде работ, результаты опытов по ЗЖС (при высоких скоростях охлаждения  $>10^5$ – $10^6$  К/с) дают достоверную информацию о строении исходных расплавов.

<sup>1</sup> Термин “эвтектика” предложен в 1884 г. английским ученым Ф. Гатри.

Межатомное взаимодействие эвтектических фаз можно считать “физическим” (но не “адсорбционно-химическим”). Об этом свидетельствуют, в частности, возможность селективного вытравливания одной из фаз, при полном сохранении кристаллического каркаса другой фазы. (При таком вытравливании устраняется причина упругого деформирования сопрягающихся комплексов атомов, и восстанавливаются “нормальные” параметры кристаллической решетки в поверхностном слое сохранившейся фазы. Это подтверждено в опытах [9].

В предложенной модели находит объяснение совпадение температур плавления и кристаллизации эвтектик (при медленном охлаждении) – эти процессы начинаются на поверхности раздела одних и тех же (по составу) взаимодействующих фаз.<sup>3</sup> В классической теории эвтектик это совпадение не находит удовлетворительного объяснения. Если температуру кристаллизации истинного однофазного жидкого раствора можно связать с влиянием растворенных компонентов, то объяснить плавление при этой же температуре “смеси” кристаллических фаз (почти чистых, а при контактном плавлении, происходящем при той же эвтектической температуре – и химически чистых) значительно труднее. В [10, 11 и др.] подтверждаются положения нашей концепции.

Предлагаемое в [1, 2] изменение концепции относится к жидкому состоянию эвтектик. Признавая “сохранение межфазных границ и после плавления эвтектик”, авторы [1, 2] считают, что устойчивость двухфазного строения расплава возможна лишь вследствие образования на поверхности раздела фаз при плавлении переходных слоев эвтектического состава (со статистическим распределением атомов компонентов); микрогетерогенное состояние расплава рассматривается как неравновесное, метастабильное, требующее дополнительной стабилизации.

По мнению авторов [1, 2], межфазный переходный слой, являющийся необходимым стабилизатором микрогетерогенного состояния эвтектических расплавов, при значительном перегреве разрушается и при последующем охлаждении не восстанавливается, вследствие чего не восстанавливается и микрогетерогенность – при охлаждении и изотермической выдержке при любой температуре выше температуры кристаллизации расплав остается в состоянии истинного однофазного раствора.

Рассмотрим кратко некоторые возражения против основных положений работ [1, 2] – о необходимости стабилизации микрогетерогенного строения

эвтектических расплавов, как условия устойчивости такого состояния, об образовании на межфазной поверхности при плавлении эвтектик переходного слоя эвтектического состава, являющегося стабилизатором, о сохранении состояния истинного однофазного раствора в жидком сплаве, охлаждаемом после перегрева.

1. Физико-химические свойства компонентов (в том числе свойства, обуславливающие несмешиваемость) восстанавливаются при охлаждении расплава после перегрева, следовательно, должна восстанавливаться и ограниченная смешиваемость компонентов, а с ней и микрогетерогенность расплава. При ограниченной взаимной растворимости компонентов в определенной области температур образование истинного раствора в этой области невозможно.

2. Авторы [1, 2] считают, что переходный слой образуется при плавлении эвтектики. При этом остается неясным, чем обусловлено и как происходит образование (вблизи температуры плавления) переходного слоя эвтектического состава из несмешивающихся ни в твердом, ни в жидком состоянии компонентов? Как происходит образование такого переходного слоя при смешении жидких компонентов эвтектик (признано, что дисперсная система самопроизвольно образуется и в этом случае), когда “наследуемых из твердого состояния границ раздела” нет?

3. Согласно давно установленным в коллоидной химии закономерностям, самопроизвольно образующиеся лиофильные дисперсные системы являются термодинамически равновесными, не требующими какой либо дополнительной стабилизации. В привлечении других объяснений устойчивости этих систем нет необходимости.

4. Авторами [1, 2] не учитывается и другое известное свойство лиофильных дисперсных систем – обратимость: возможность перехода при перегреве в состояние истинного раствора и превращение в дисперсную систему при охлаждении (без образования переходных слоев на межфазной границе).

5. ЗЖС с высокими скоростями охлаждения фиксирует в закаленных сплавах только две фазы – дисперсионную среду и дисперсные частицы; переходный слой, резко отличающийся по составу от этих двух фаз, не обнаружен [12 и др.]. Не ясно каким образом при закалке исчезают области эвтектического состава со статистическим распределением атомов, если в расплаве они были.

6. Как отмечалось, две фазы в эвтектических сплавах в твердом состоянии контактируют сопрягающимися комплексами атомов разного сорта с значительным межатомным взаимодействием между ними. Это взаимодействие сохраняется и после плавления сплава и обуславливает совпадение температур кристаллизации и плавления

<sup>3</sup> Очевидно, что объяснение этого свойства эвтектик имеет самостоятельное значение и не связано с особенностями кристаллизации эвтектических сплавов при быстром охлаждении.

эвтектик. Межатомное взаимодействие связано с непосредственным контактом фаз, и было бы исключено при образовании переходного слоя, являющегося структурно-механическим барьером на границе раздела фаз. Если признать существование такого межфазного “барьера” (только в жидких сплавах), то окажется необходимым найти другое объяснение совпадения температур плавления и кристаллизации эвтектик.

7. Хотя работы [1, 2] представляют самостоятельный интерес, они могут рассматриваться и как теоретическое обоснование полученных в ряде исследований (например, [13]) данных о “невозможности” микрогетерогенного строения расплавов при охлаждении после перегрева до некоторой критической температуры. Однако выводы [13] о сохранении в расплаве при охлаждении после перегрева состояния истинного раствора нельзя считать убедительными. Большой экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, дает основания полагать, что дифракционные исследования расплавов, охлажденных после перегрева, при достаточной для завершения превращений изотермической выдержке, позволяют установить восстановление их микрогетерогенности.

8. Одно из прямых доказательств восстановления микрогетерогенности охлаждаемого после перегрева эвтектического раствора получено в данной работе В.И. Данилова [14]. При рентгенографическом исследовании водного раствора NaCl эвтектического состава обнаружено, что при охлаждении от 20° до –20°С в растворе возникает значительная концентрационная неоднородность: в результате происходящей микросегрегации образуются области, обогащенные NaCl, и области, в которых “восстанавливается собственная структура воды”.

Приведенные в статье соображения позволяют сделать вывод, что представление [1, 2] об образовании при плавлении эвтектик структурно-

механического барьера на поверхности раздела фаз – межфазного переходного слоя эвтектического состава, являющегося необходимым стабилизатором микрогетерогенного строения расплавов и необратимо разрушающегося при перегреве – не может считаться достаточно обоснованным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жукова Л.А., Жуков А.А. // *Металлы*. 1999. № 3. С. 38.
2. Жукова Л.А., Жуков А.А., Головушкина Л.П., Солнцева О.П. // Там же. 2001. № 3. С. 14.
3. Залкин В.М. // *Журн. физ. химии*. 1966. Т. 40. № 10. С. 2655.
4. Залкин В.М. // *Коллоид. журн.* 1970. Т. 32. № 4. С. 521.
5. Залкин В.М. // *Журн. физ. химии*. 1972. Т. 46. № 1. С. 8.
6. Залкин В.М. *Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления*. М.: *Металлургия*, 1987. 152 с.
7. Жукова Л.А., Попель С.И., Разикова Н.И. *Структура и свойства металлических расплавов*. Свердловск: УНЦ АН, 1986. С. 81.
8. Ильинский А.Г., Коробов В.А. // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1994. Т. 16. № 9. С. 71.
9. Савицкая Л.К., Деревягина Л.С., Буткевич Л.М. // *Материалы 2 Всесоюзной конференции “Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа”*. Днепропетровск. 1982. С. 310–311.
10. Жукова Л.А., Попель С.И. // *Высокотемпературные расплавы (спецвыпуск)*. Челябинск. 1995. № 1. С. 74–82.
11. Жукова Л.А., Попель С.И. *Атомное упорядочение в расплавах*. Екатеринбург. УГТУ. 1997. 362 с.
12. Жукова Л.А. // *Физико-химические исследования металлургических процессов*. Свердловск. УПИ. 1986. № 14. С. 72–77.
13. Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л. // *Изв. АН. Металлы*, 1987. № 3. С. 52–59.
14. Данилов В.И. *Строение и кристаллизация жидкости*. Киев: АН УССР. 1956. 568 с.

## К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке. Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисованные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка.

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

### Схема построения статьи

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (И.О. Фамилия)

Институт

E-mail

Поступила в редакцию

Аннотация статьи (не более 150 слов)

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Таблицы (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. **На полях каждого рисунка** должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Занумерованные **формулы** обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале  $^{12}\text{C}$ . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице). В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

**Образец оформления списка литературы** (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

#### Книги

*Петров Н.И. Лифшиц К.Л.* Заглавие (обязательно полное). 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1962. 222 с.

Быков В.М. Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

#### Диссертации

*Петров К.М.* Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1963. 49 с.

*Иванов Л.С.* Назв. диссертации: Дис. ... докт. Физ.-мат. Наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

#### Статьи

*Реутов Н.К., Кан Т.В.* // Назв. журнала сокращенное, без кавычек. 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

Если авторов более четырех, то указываются три и др. (et al.).

#### Авторское свидетельство

*Симонов Ю.М., Суворов Н.В.* Название: А.с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 16. С. 44.

#### Депонирование

*Иванов А.И.* Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она дорабатывается не более трех месяцев.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылаются **корректур**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

#### Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3–4 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры).

3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

4. Гонорар можно получать по доверенности.

#### Правила по подготовке электронной версии материалов

При представлении статьи в редакцию необходимо приложить идентичную электронную версию (дискету). Если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору необходимо сообщить редакции свой e-mail.

В состав электронной версии статьи должны входить файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы авторов.

Файлы могут передаваться как на 3.5" дискетах, ZIP, CD, так и по электронной почте. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

При подготовке текста следует придерживаться следующих требований:

представлять основной текст статьи в формате Microsoft Word for Windows;

при наборе использовать стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.);

использовать стандартный размер шрифта – 12;

строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter);

допускается представление статей в формате TeX и LaTeX с указанием подмножества и версии издательской системы.

**Графический материал.** В электронном виде принимаются как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации. При подготовке рисунков необходимо придерживаться следующих правил:

для растровых рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны:

CorelDraw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS;

для фотографий использовать формат TIFF не менее 300 dpi; если программа не является распространённой, то необходимо дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF, EPS, PS, DOC;

графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.

---

Сдано в набор 18.10.2004 г.

Подписано к печати 07.02.2005 г.

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

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 366 экз.

Зак. 128

---

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