

ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 12

Декабрь 2007



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.nauka.ru>  
<http://www.malka.ru>



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 12 2007 Декабрь

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

Международный консультативный совет:

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

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

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

Москва  
Научно-производственное объединение  
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2007 г.  
© Редакция "Журнала физической химии" (составитель), 2007 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 12, 2007

Закономерности гидратации гидрофобных соединений

*Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Еришов*

2119

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартные термодинамические свойства трихлоридов 4f-элементов

*А. Д. Червонный, Н. А. Червонная*

2137

Определение линии азеотропа из калорических данных бинарных расслаивающихся систем

*Е. И. Безгомонова, С. М. Оракова, Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов*

2150

Модельные диаграммы плавкости тройных систем с нижней критической точкой расслоения жидкости

*К. А. Халдоянц*

2154

Стехиометрические комплексы каликс[4]аренов с молекулами растворителей

*О. В. Суров, Н. Ж. Мамардашвили, Г. П. Шапошников, О. И. Койфман*

2160

Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах D,L- $\alpha$ -аланил-глицина

*С. Н. Гридчин, Г. Г. Горболетова, Д. Ф. Пырэу*

2165

Определение термодинамических характеристик леннард-джонсовых флюидов в изобарных условиях методом молекулярных функций

*А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, А. В. Малыгин*

2169

Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и термодинамические характеристики разупорядочения никель- и железозамещенных кобальтитов лантана

*Е. А. Киселев, Н. В. Проскурнина, В. А. Черепанов*

2174

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синергизм при экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот бинарными смесями растворителей

*Н. Я. Мокшина, О. В. Ерина, О. А. Пахомова, Р. В. Савушкин*

2181

Кинетика цепной обратимой реакции 2,5-дихлорхинона с 4-гидроксибензиламином

*А. В. Антонов, В. Т. Варламов*

2186

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структурно-термодинамические характеристики разбавленных растворов спиртов в апротонных растворителях

*Е. И. Грушова, А. И. Юсевич*

2194

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Structure and Spectra of the Hydrogen Bonding Complexes Formed by 2-Pyridone

*Chao Yan, Ninghai Su, Shi Wu*

2198

Кислотные свойства додеказамещенных порфиринов с химически активной NH-связью <i>Д. Б. Березин, Ю. Б. Иванова, В. Б. Шейнин</i>	2205
Influence of ZrO <sub>2</sub> on the Physicochemical Properties of ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> Binary Systems <i>В. Szczepaniak, J. Goralski, J. Grams, W. Maniukiewicz, T. Paryczak</i>	2212
Квантово-химическое изучение взаимодействия иона HeT <sup>+</sup> с циклоалканами и продуктами их окисления <i>А. Б. Сазонов, А. А. Острроверхова, Э. П. Магомедбеков</i>	2217
Метод кумулятивной координаты для описания электростатического потенциала и поля в полиморфных формах кремниевых цеолитов <i>А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен</i>	2224
Молекулярно-динамическое моделирование суб- и сверхкритической воды с новым потенциалом взаимодействия <i>В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, О. В. Ведь</i>	2237

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Термодинамика формирования наночастиц из сверхкритического растворителя <i>В. И. Аникеев, А. Ермакова</i>	2245
Импеданс растворов мицелл АОТ/вода в гексане <i>Г. Ф. Новиков, Д. Н. Войлов, М. А. Осипова, И. А. Чернов</i>	2252

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Расчет свойств этанола и метанола, адсорбированных в поре активированного угля, методом функционала плотности <i>Д. А. Фирсов, А. М. Толмачев, В. В. Фролов, Е. Н. Егоров</i>	2258
Состояние ионов Gd <sup>3+</sup> в сульфо- и сульфифенолсодержащих ионообменных полимерах по данным ЭПР <i>Г. П. Вишневецкая, Е. Н. Фролова, В. Н. Константинов, А. Р. Фахрутдинов</i>	2263
Супрамолекулярные механизмы высокой активности аэрозольных стимуляторов нуклеации атмосферной влаги <i>С. В. Шевкунов</i>	2271

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

Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред <i>О. Б. Рудаков, Е. А. Подолина, Е. А. Хорохордина, Л. А. Харитонова</i>	2278
--	------

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Структура и магнитные свойства пиразолилзамещенного бензоимидазол-1-оксида <i>Е. В. Третьяков, Г. В. Романенко, В. Н. Икорский, Е. В. Горелик, Д. В. Стась, В. И. Овчаренко, Р. Э. Сагдеев</i>	2284
---	------

### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Динамика ансамбля пузырьков в кавитационном поле <i>М. А. Маргулис, И. М. Маргулис</i>	2290
---	------

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические параметры фазовых переходов перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина <i>А. И. Дружинина, А. А. Ефимова, Р. М. Варуценко, Н. В. Человская</i>	2296
Аномальная температурная зависимость межфазного натяжения в водно-углеводородных смесях <i>Г. М. Атаев</i>	2300
Энтальпия растворения $\text{VOCl}_3$ в разбавленных растворах гидроксида натрия и стандартная энтальпия образования иона $\text{HVO}_4^{2-}$ <i>П. А. Ромодановский, П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин</i>	2302

---

---

# Contents

---

---

## Vol. 81, No. 12, 2007

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

---

---

The Hydration of Hydrophobic Substances <i>Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, E. Ya. Davydov, and Yu. A. Ershov</i>	2119
---	------

---

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Standard Thermodynamic Properties of 4f Metal Trichlorides <i>A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya</i>	2137
Azeotropic Line Determination from Caloric Data <i>E. I. Bezgomonova, S. M. Orakova, G. V. Stepanov, and K. A. Shakhbanov</i>	2150
Model Melting Diagrams of Ternary Systems with a Lower Critical Liquid Stratification Point <i>K. A. Khaldoyanidi</i>	2154
Stoichiometric Complexes of Calix[4]arenes with Solvent Molecules <i>O. V. Surov, N. Zh. Mamardashvili, G. P. Shaposhnikov, and O. I. Koifman</i>	2160
The Thermal Effects of Acid–Base Interactions in Aqueous Solutions of D,L- $\alpha$ -Alanyl-Glycine <i>S. N. Gridchin, G. G. Gorboletova, and D. F. Pyreu</i>	2165
The Determination of the Thermodynamic Characteristics of Lennard-Jones Fluids under Isobaric Conditions by the Method of Molecular Functions <i>A. V. Klinov, G. S. D'yakonov, and A. V. Malygin</i>	2169
The Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure, and Thermodynamic Characteristics of Disordering of Nickel- and Iron-Substituted Lanthanum Cobaltites <i>E. A. Kiselev, N. V. Proskurnina, and V. A. Cherepanov</i>	2174

---

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Synergism in the Extraction of Ascorbic and Nicotinic Acids by Binary Solvent Mixtures <i>N. Ya. Mokshina, O. V. Erina, O. A. Pakhomova, and R. V. Savushkin</i>	2181
The Kinetics of the Reversible Chain Reaction between 2,5-Dichloroquinone and 4-Hydroxydiphenylamine <i>A. V. Antonov and V. T. Varlamov</i>	2186

---

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Structural and Thermodynamic Characteristics of Dilute Solutions of Alcohols in Aprotic Solvents <i>E. I. Grushova and A. I. Yusevich</i>	2194
--	------

---

### STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Structure and Spectra of H-Bonding Complexes Formed by 2-Pyridone <i>Chao Yan, Ninghai Su, and Shi Wu</i>	2198
The Acid Properties of Dodecasubstituted Porphyrins with a Chemically Active NH Bond <i>D. B. Berezin, Yu. B. Ivanova, and V. B. Sheinin</i>	2205

Influence of ZrO <sub>2</sub> on the Physicochemical Properties of ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> Binary Systems <i>B. Szczepaniak, J. Goraliski, J. Grams, W. Maniukiewicz, and T. Paryjczak</i>	2212
A Quantum-Chemical Study of the Interaction of the HeT <sup>+</sup> Ion with Cycloalkanes and Their Oxidation Products <i>A. B. Sazonov, A. A. Ostroverkhova, and E. P. Magomedbekov</i>	2217
The Cumulative Coordinate Method for Describing the Electrostatic Potential and Field in Silica Zeolite Polymorphs <i>A. V. Larin, D. N. Trubnikov, and D. P. Vercauteren</i>	2224
Molecular Dynamics Simulation of Sub- and Supercritical Water with a New Interaction Potential <i>V. E. Petrenko, M. L. Antipova, and O. V. Ved'</i>	2237

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Thermodynamic Characteristics of Formation of Nanoparticles from Supercritical Solvents <i>V. I. Anikeev and A. Ermakova</i>	2245
The Impedance of Solutions of AOT/Water Micelles in Hexane <i>G. F. Novikov, D. N. Voilov, M. A. Osipova, and I. A. Chernov</i>	2252

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Calculation of the Characteristics of Ethanol and Methanol Adsorbed in a Pore of Activated Carbon by the Density Functional Method <i>D. A. Firsov, A. M. Tolmachev, V. V. Frolov, and E. N. Egorov</i>	2258
The State of Gd <sup>3+</sup> Ions in Sulfo- and Sulfophenol-Containing Ion Exchange Polymers According to the EPR Data <i>G. P. Vishnevskaya, E. N. Frolova, V. N. Konstantinov, and A. R. Fakhrudinov</i>	2263
Supramolecular Mechanisms Responsible for the High Activity of Aerosol Stimulants of Atmospheric Moisture Nucleation <i>S. V. Shevkunov</i>	2271

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Binary-Solvent Composition on Phenol Extraction from Aqueous Solutions <i>O. B. Rudakov, E. A. Podolina, E. A. Khorokhordina, and L. A. Kharitonova</i>	2278
--	------

---

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

The Structure and Magnetic Properties of Pyrazolyl-Substituted Benzimidazole-1-Oxyl <i>E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, E. V. Gorelik, D. V. Stas', V. I. Ovcharenko, and R. Z. Sagdeev</i>	2284
---	------

---

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

The Dynamics of a Bubble Ensemble in a Cavitation Field <i>M. A. Margulis and I. M. Margulis</i>	2290
---	------

---

## SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Parameters of Phase Transitions of Perfluoro-N-(4-methylcyclohexyl)piperidine <i>A. I. Druzhinina, A. A. Efimova, R. M. Varushchenko, and N. V. Chelovskaya</i>	2296
--	------

Anomalous Temperature Dependence of Interfacial Tension  
in Water-Hydrocarbon Mixtures

*G. M. Ataev*

2300

Enthalpy of Solution of  $\text{VOCl}_3$  in Dilute Sodium Hydroxide Solutions  
and the Standard Enthalpy of Formation of  $\text{HVO}_4^{2-}$  Ion

*P. A. Romodanovskii, P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and S. N. Gridchin*

2302

---

---

УДК 536.7:542.934

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРАТАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2007 г. Ю. А. Михеев\*, Л. Н. Гусева\*, Е. Я. Давыдов\*, Ю. А. Ершов\*\*

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

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

E-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.

Предложена модель гидратации молекул гидрофобных соединений в воде. Показано, что приводимые в литературе модели флуктуационного образования в воде пустотных каверн как стадии гидратации не согласуются с экспериментом. Отмечена принципиальная роль поверхности раздела фаз, на которой осуществляется последовательное присоединение молекул воды с образованием капсул вокруг гидрофобных молекул. Раскрыта физическая сущность уравнения Оствальда, характеризующего распределение гидрофобных летучих веществ между газообразной и водной фазами. Методом оптических зондов – гидрофобных ароматических молекул – установлен синергический характер автокорреляции дисперсионных взаимодействий между молекулами воды и гидрофобных веществ, который не согласуется с потенциалом Леннард-Джонса. Сделан вывод, что синергизм (сверхаддитивность) дисперсионных сил притяжения, усиливающий их пространственную направленность, обуславливает самоорганизацию и повышенную устойчивость гидратных капсул с инкапсулированными гидрофобными молекулами. На компьютерных моделях показано, что пространственную направленность дисперсионных взаимодействий, необходимую для самоорганизации гидратированных агрегатов, можно имитировать методом молекулярной механики на основе ориентационной корреляции молекул воды и гидрофобных соединений в стартовой системе.

Механизм гидратации неполярных молекул (НМ) активно обсуждается с 1945 г. [1], когда была предложена модель “айсбергов” – микроскопических агрегатов из молекул воды, иммобилизующих внутри себя НМ. На основе модели айсбергов возникло представление, что плохая растворимость НМ в воде отражает преимущественно энтропийную, но не энтальпийную природу гидратации.

Согласно [1], большие НМ создают более сильное ван-дер-ваальсовское поле вокруг себя по сравнению с малыми неполярными молекулами, поэтому они должны сильнее удерживаться в воде, не агрегируя друг с другом. Но чем НМ крупнее, тем более крупные айсберги формируются вокруг них. В результате с увеличением размеров НМ возрастают энтропийные потери в системе, что обеспечивает энтропийный выигрыш при агрегации НМ в крупные частицы и способствует разделению фаз. Баланс между силами удерживания НМ в айсбергах и силами распада айсбергов, по мнению авторов [1, 2], определяет растворимость НМ в воде.

В пользу образования гидратных оболочек-айсбергов и наличия указанного выше силового противодействия свидетельствует весьма слабое изменение растворимости в воде (г/100 мл) гомологического ряда углеводородов [3]: гептан (0.022), октан (0.019), нонан (0.015), декан (0.012), додекан (0.010), тридекан (0.011), тетрадекан (0.011), пентадекан (0.014). Согласно данным [3], средняя раствори-

мость  $\langle c_{SH} \rangle$  перечисленных гомологов SH в ряду октан – пентадекан близка к растворимости циклогексана (0.015). Отсюда получают эмпирическое выражение для средней растворимости

$$\langle c_{SH} \rangle = m_{SH}/100 \text{ мл} = m_{CH_2} n_{CH_2} = \text{const},$$

где  $m_{SH}$  и  $m_{CH_2}$  – массы молекул SH- и  $CH_2$ -групп, находящихся в 100 мл воды,  $n_{CH_2}$  – число  $CH_2$ -групп в молекулах SH (при этом не принимается в расчет один атом Н в каждой метильной группе молекулы SH).

Практическая независимость  $\langle c_{SH} \rangle$  от  $n_{CH_2}$  в интервале значений от 8 до 15 соответствует гипотезе, согласно которой, в водной среде вокруг каждой  $CH_2$ -группы SH-молекул образуется гидратная оболочка – аквакапсула, и существует равновесие между силами структурной иммобилизации  $CH_2$ -групп (с участием ван-дер-ваальсовских взаимодействий) и силами, направленными на термоактивационный распад аквакапсул.

Следует подчеркнуть, что специфическая роль дисперсионных ван-дер-ваальсовских взаимодействий в гидратации НМ не получила в литературе надлежащей оценки. Как правило, особенности растворения гидрофобных соединений пытаются связать с особенностями геометрии и энергетики сетки водородных связей в ближайшем окружении НМ.

### Термодинамическое описание гидратации НМ

Особые свойства, связанные с образованием аквакапсул, установлены не только для неполярных углеводов, но и для растворимых в воде соединений, молекулы которых имеют гидрофобные группы. К таковым относятся, например, диоксан, тетрагидрофуран, ацетон, спирты [4, 5].

Определены [5] термодинамические эффекты, связанные с переходом в воду молекул, содержащих гидрофобные группы:

- 1) увеличение химического потенциала, отражающее низкую растворимость;
- 2) энтальпия системы часто имеет сильную зависимость от температуры – процесс экзотермичен при низких температурах и эндотермичен при высоких;
- 3) большая отрицательная энтропия смешения по сравнению с образованием гипотетического идеального раствора;
- 4) уменьшение парциального молярного объема (в разбавленном водном растворе он на 5–20 см<sup>3</sup>/моль ниже, чем в неполярном органическом растворителе).

Перечисленные закономерности справедливы также и для растворенных в воде инертных газов. Кроме того, имеет место характерная температурная зависимость молярной сжимаемости гидрофобных веществ в воде. Изотермическая парциальная молярная сжимаемость  $k_2^0$  неполярного вещества  $k_2^0 = -(\partial V_2/\partial P)_T$  ( $c_2 \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow 1$  бар), где  $V_2$  – парциальный молярный объем растворенного вещества,  $P$  – давление, у гомологического ряда спиртов имеет отрицательное значение вблизи 0°C, стремясь к положительным значениям с ростом температуры. В то же время для растворов тех же спиртов в органическом растворителе (пропиленкарбонате) численные значения  $k_2^0$  во всех случаях положительны и выше, чем для водных растворов.

Отрицательные значения  $k_2^0$  для водных растворов при температурах вблизи 0°C отражают существование гидратных оболочек, отличающихся по своей организации большей степенью порядка от чистой воды. Размер упорядоченной зоны увеличивается при повышении давления на систему. При повышении температуры локальный порядок разрушается, одновременно показатели  $k_2^0$  уменьшаются по абсолютному значению. Однако существенная часть порядка сохраняется и при более высоких температурах. Об этом свидетельствует то, что значения  $k_2^0$  для спиртов в воде и при таких температурах значительно ниже, чем в неводном растворителе [5].

Представление об энтропийной природе молекулярных взаимодействий стало основным при объяснении разнообразных процессов, связанных с эффективным притяжением находящихся в воде неполярных центров и молекул. Считается, что такое притяжение, названное “гидрофобным взаимодействием”, играет центральную роль в стабилизации нативных протеинов и биологических структур в водном окружении [6–11], в процессах образования мицелл из поверхностно-активных веществ (ПАВ), солюбилизации неполярных соединений мицеллами ПАВ в различных сферах применения моющих средств [2, 12–15]. В конечном счете проблема гидрофобных взаимодействий превратилась в одну из центральных проблем физической химии растворов.

Гидрофобные взаимодействия индуцируются взаимодействием НМ (и неполярных группировок) с водой (этот процесс получил в литературе нелогичное название – “гидрофобная гидратация”). Термодинамическое описание таких взаимодействий начинают с рассмотрения гидратации как переноса гидрофобных молекул из неполярной фазы в воду с соответствующим изменением химического потенциала.

В современной трактовке выражение для химического потенциала  $\mu$  растворенного вещества имеет вид [15]:

$$\mu = \mu^0 + w + kT \ln(c\Lambda^3) + kT \ln f, \quad (1)$$

где  $\mu^0$  – часть химического потенциала, соответствующая внутренним степеням свободы молекул в вакууме;  $w$  – работа внесения одной молекулы из вакуума в чистый растворитель;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $c$  – концентрация частиц (число молекул в единице объема);  $\Lambda \equiv h(2\pi mkT)^{-0.5}$  – средняя длина волны де Бройля одной молекулы ( $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса молекулы);  $f$  – концентрационный коэффициент активности, а величина  $kT \ln f$  – разность работ внесения одной НМ в раствор концентрации  $c$  и в чистый растворитель. Если внесение НМ происходит в условиях постоянства температуры и давления, то величина  $w$  соответствует энергии Гиббса.

Чтобы связать растворимость углеводорода в воде с работой переноса, используют уравнение (1) и, применяя условие фазового равновесия  $\mu_{SH}^\alpha = \mu_{SH}^\beta$ , где  $\alpha$  – водная фаза,  $\beta$  – фаза углеводорода, получают выражение [15]

$$w_{SH}^{\alpha\beta} \equiv w_{SH}^\beta - w_{SH}^\alpha + kT \ln f_{SH}^\beta = kT \ln(c_{SH}^\alpha/c_{SH}^\beta), \quad (2)$$

здесь  $w_{SH}^{\alpha\beta}$  – работа переноса одной молекулы SH из углеводородной фазы ( $f_{SH}^\beta \neq 1$ ) в водную фазу

( $f_{SH}^{\alpha} = 1$ ),  $c_{SH}^{\alpha}/c_{SH}^{\beta}$  – константа равновесия распределения SH.

Из выражения (2) следует, что растворимость экспоненциально зависит от работы перехода, которая при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  определяется изменением энергии Гиббса при переносе одной молекулы вещества из собственной фазы в воду:

$$w_{SH}^{\alpha\beta} = \Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $U$ ,  $S$ ,  $V$  – соответственно энергия, энтропия, объем всей системы;  $\Delta$  – приращение указанных характеристик при переносе.

Малая при обычных температурах растворимость SH в воде связана с большим положительным значением  $\Delta G$ . Так, по данным [16] при 25°C величина  $\Delta G/kT$  составляет для бензола 7.8, для толуола 9.0, для этилбензола 10.3; при этом  $\Delta H/kT = 1.3, 1.0, 0.7$ ;  $\Delta S/kT = -6.5, -8.0, -9.6$  соответственно. Как видно, изменение энтропии растворения углеводородов отрицательно и растет по абсолютному значению с увеличением молекулярной массы. Вклад энтропийного фактора в  $\Delta G$ , как правило, оказывается более значительным по сравнению с вкладом энтальпийного слагаемого  $\Delta H$ .

Согласно [15], снижение энтропии при введении молекулы в воду нельзя объяснить сильным взаимодействием между углеводородом и водой, так как принято считать, что это взаимодействие по своей природе является обычным дисперсионным ван-дер-ваальсовским взаимодействием того же порядка, что и в неполярных средах. Подчеркивается [15], что дисперсионные силы обезличены, универсальны, и их влияние, в частности, зависит от плотности вещества. В конечном итоге утверждается, что более важным является факт создания в воде полости, в которую встраивается молекула SH. Образование такой полости приводит к перестройке водородных связей и структурным изменениям, сопровождающимся понижением энтропии воды.

В [15] работа гидратации представлена как сумма двух частей – работы образования внутри воды полости соответствующего размера и работы внесения молекулы SH в уже готовую полость.

Отметим, что данная выше структурно-термодинамическая модель гидратации гидрофобных соединений служит основой и при компьютерном моделировании.

#### *Компьютерное модельное описание гидратации*

К настоящему времени накопилось большое число работ, посвященных компьютерным моделям гидратации гидрофобных веществ. Привлекательность компьютерных методов обосновывается тем, что они освобождают исследователей от проведения трудоемких физико-химических

экспериментов [17]. Между тем, продолжающийся поток подобных публикаций с использованием различных моделей воды не выходит за рамки феноменологических поисков и не раскрывает физической (не виртуальной) сущности гидратации НМ.

В основе компьютерных расчетов термодинамических характеристик лежит феноменология межфазного распределения неполярных (“ap”) соединений, характеризуемого коэффициентом Оствальда [11]

$$K_{Ost} = \rho_{ap}^1 / \rho_{ap}^g, \quad (3)$$

где  $\rho_{ap}^1$  и  $\rho_{ap}^g$  – численные плотности (число молекул в единице объема) соединения в жидкой и газовой фазах соответственно при условии, что обе фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия. Согласно условию равновесия получают

$$K_{Ost} = \exp[-\beta(\mu_{ex,ap}^1 - \mu_{ex,ap}^g)],$$

где  $\beta = 1/kT$  и  $\mu_{ex,ap}^1$ ,  $\mu_{ex,ap}^g$  – избыточные химические потенциалы растворяемого неполярного вещества. Если газовая фаза имеет достаточно низкую плотность, то полагают  $\mu_{ex,ap}^g \approx 0$ , вследствие чего константа  $K_{Ost}$  становится идентичной параметру растворимости  $\gamma_{ap}^1 = \exp[-\beta\mu_{ex,ap}^1]$ . Обычно при расчетах абсолютных значений характеристик  $\mu_{ex,ap}^1$  (и связанных с ними значений  $\Delta H_{ex,ap}^1$  и  $\Delta S_{ex,ap}^1$ ) избыточный потенциал растворяемых в воде неполярных соединений, находящихся в газовой фазе, принимают за нуль [11].

В компьютерных исследованиях широко распространено положение о том, что сетка Н-связей, образующая аквакапсулу, как бы “седлает” НМ, упрощенно трактуемую в виде жесткой сферы. При этом принимают тангенциальную ориентацию связей –O–H...O–H...O– и считают взаимодействия по типу “вода – вода” более сильными, чем по типу “НМ – вода” [7–11]. До сих пор на основе расчетов пытаются определить конкретное состояние водородных связей в гидратной оболочке (аквакапсуле): подобна ли аквакапсула по своей структуре “айсбергу”, повышена или понижена прочность сетки водородных связей в капсуле по сравнению с прочностью Н-сетки в чистой воде. В [18–24] прошла оживленная дискуссия по этому вопросу (не закончившаяся).

До сих пор все компьютерные расчеты строятся на общем положении, согласно которому актам гидратации должны предшествовать акты кавитации с флуктуационным появлением в воде пустотных каверн, способных разместить в себе НМ [11, 25–29]. Предложенная в [29] кавитационная модель заменяет НМ пустотами – кавернами,

приписывая кавернам свойства жестких сфер, определенный химический потенциал и парциальный молярный объем, но исключает наличие у них потенциальной энергии взаимодействия с водой. В отличие от [29], в [25] учтены ван-дер-ваальсовские взаимодействия между водой и НМ. Это позволило объяснить неодинаковую зависимость растворимости инертных газов и углеводородов (в ряду метан – пентан) в воде от размеров молекул: растворимость в ряду He–Rn увеличивается, а в ряду метан – пентан снижается. Вместе с тем, в [25] сохранено привычное представление о том, что энергия Н-связывания молекул воды превосходит энергию дисперсионного притяжения между водой и гидрофобными молекулами.

В работе [11] методом молекулярной динамики рассчитаны значения термодинамических характеристик гидратации молекул инертных газов и метана, взятых в качестве модельных гидрофобных соединений (в числе характеристик избыточные химические потенциалы, энтальпии, энтропии и теплоемкости при постоянном давлении). Расчеты проведены для пяти популярных (жестких) моделей воды в температурном интервале 275–375 К. Как показано авторами [11], расчетные результаты недостаточно хорошо согласуются между собой и с экспериментальными характеристиками, что не позволяет корректно описать гидрофобные эффекты в их совокупности.

Показательны результаты моделирования и свойств чистой воды. В [30] методами молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло получены функции радиального распределения  $g_{ij}(r)$  и значения внутренней энергии  $U_{in}$  воды при 298 К для 40 жестких, гибких, поляризуемых и ab initio моделей. Установлено, что ни одна из рассмотренных функций парных взаимодействий вода–вода  $U(r)$  не позволяет добиться согласия расчетных результатов с экспериментальными функциями радиального распределения и значениями внутренней энергии. Потенциальные функции  $U(r)$  не могут быть параметризованы непротиворечивым образом: с экспериментом находятся в противоречии либо функции  $g_{ij}(r)$ , либо  $U_{in}$ . Подчеркивая, что это обстоятельство в литературе не было замечено раньше, и предполагая, что каждый исследователь старался улучшать параметры своей функции  $U(r)$ , не уделяя внимания общей ситуации, авторы [30] делают вывод о необходимости изменения аналитической формы функции  $U(r)$ .

Подводя итоги обзора литературных данных, следует отметить, что в работах по компьютерному моделированию гидратации гидрофобных соединений имеют место: 1) переоценка роли Н-связывания в аквакапсулах без учета фактора корреляционного усиления дисперсионных взаимодействий в системе НМ – аквакапсула; 2) переоценка роли маловероятных актов флуктуационной кавитации с образова-

нием каверн для размещения НМ; 3) игнорирование процессов, протекающих на межфазной поверхности системы вода – газообразная фаза.

### *Необходимость новых представлений о гидратации НМ*

В данной работе меняется привычное представление о том, что энергия Н-связывания молекул воды в аквакапсулах больше энергии дисперсионного взаимодействия. Используется идея о сверхаддитивной кооперации дисперсионных взаимодействий, предложенная в [31] для описания свойств чистой воды. Согласно [31], суперпозиция флуктуационных по своей природе дисперсионных взаимодействий способна вызвать в системе многи частици пространственные корреляции плотности флуктуирующих зарядов, придавая дисперсионным силам синергическую пространственную направленность. В результате такой корреляции, захватывающей большое число молекул, дисперсионные взаимодействия суммируются неаддитивно и получают преимущество относительно парных взаимодействий.

Показано [31], что свойства воды во многом определяются как локальными взаимодействиями ближайших молекул (Н-связями), так и многочастичными (коррелированными) дисперсионными взаимодействиями системы одинаковых осцилляторов. В силу того, что осциллируют как электроны, так и протоны, энергия дисперсионных взаимодействий в зонах их корреляции может превысить энергию водородных связей.

Представление о корреляции дисперсионных сил распространяется в данной работе на систему НМ – аквакапсула. Такая корреляция, вызывая появление неаддитивных, кооперированных сил притяжения, повышает стабильность образующегося супрамолекулярного агрегата.

Современное термодинамическое описание растворения газообразных неполярных соединений в воде, ограничиваясь формализмом уравнения Оствальда, не учитывает такого важного структурного компонента брутто-процесса, как поверхность, разделяющая водную фазу и фазу гидрофобного вещества. Между тем, реальное равновесие неизбежно включает в себя свойства межфазной поверхности и связанного с ней приповерхностного водного слоя. Поверхность воды исполняет роль адсорбента для контактирующих с ней фаз [32].

Адсорбция, как известно [32, 33], представляет собой концентрирование вещества на границе раздела фаз за счет, главным образом, дисперсионных сил, вызываемых согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. При сближении молекул движения флуктуирующих диполей, квадрупольей и т.д. разных молекул перестают быть независимыми (т.е. переходят в режим корреля-

ции), что и обеспечивает равновесие простейшего распределения:

молекула в газе  $\longleftrightarrow$  молекула на поверхности.

Действующие на границе раздела фаз силы притяжения между молекулами воды, а также притяжения и отталкивания между НМ и водой, превращают поверхностный слой в структурно-энергетический барьер, который необходимо преодолеть НМ при переходе из газа в объемную водную фазу.

До сих пор в работах по компьютерному моделированию гидратации гидрофобных молекул не учитывали ни сверхаддитивной кооперации дисперсионных взаимодействий (отметим, что само по себе применение потенциала Леннард-Джонса не обеспечивает такой кооперации), ни роли макроскопической межфазной поверхности, разделяющей воду и фазу гидрофобного вещества. Между тем, необходимо учитывать, что общий термодинамический (и структурный) эффект процесса включает в себя совокупность эффектов, вызываемых изменением количества каждого из компонентов в каждой из фаз [34].

Последовательный учет совокупности эффектов, связанных с растворением неполярных соединений в воде, выполнен в [35–37]. Авторами использован метод оптического зонда с применением антрацена и тетрацена. Молекулы этих гидрофобных соединений, считающихся нерастворимыми в воде, чувствительно реагируют на структуру ближайшего окружения путем изменения своих спектров УФ-поглощения. В соответствии с принципом Франка–Кондона, конфигурация ядер фотовозбуждаемой молекулы и ее окружения не изменяется в акте фотовозбуждения. Меняется только электронная конфигурация самой зондовой молекулы и окружающих ее молекул [38]. Неизменность ядерной конфигурации системы в акте фотовозбуждения позволяет при наличии изменений в спектрах использовать их в качестве зондовых сигналов для выяснения молекулярной организации ближайшего окружения зондовых молекул.

Наблюдаемый [35–37] специфический характер смещения полос УФ-поглощения молекул антрацена (Ant) отражает способ ориентационной корреляции молекул воды в аквакапсуле. Оказывается, что в аквакапсуле молекулы воды преимущественно развернуты одним своим протоном к  $\pi$ -системе Ant-молекулы, что не соответствует принятому в литературе представлению о сетке атомов  $\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots$ , расположенных тангенциально к плоскости гидрофобной молекулы. Данная корреляция, как показывают спектры, сохраняется неизменной в интервале 30–85°C.

УФ-спектроскопическое исследование водных золь антрацена и тетрацена [36] позволило установить существование капсулируемых водными оболочками молекулярных  $\pi$ -кластеров, обладающих в воде необычно высокой термической устой-

чивостью вплоть до 90°C. Этот результат не соответствует наличию в аквакапсулах легко диссоциирующих Н-связей и может объясняться только достаточно мощной неаддитивной кооперацией дисперсионных сил, обеспечивающих эффективную стабилизацию супрамолекулярных агрегатов неполярная молекула – аквакапсула: A(aq).

В данной работе в качестве оптического зонда использован нафталин, обладающий более высокой растворимостью в воде. При этом установлен такой же характер смещений УФ-полос поглощения, как в случае с антраценом. Кроме того, на модельных системах вода – антрацен, вода – нафталин, вода – этан показано, что в рамках метода молекулярной механики можно имитировать эффект пространственной направленности дисперсионных взаимодействий при сохранении их аддитивности. Этот эффект возникает в режиме молекулярной динамики (МД) уже при достаточно низких температурах и при том условии, что в стартовой позиции системы задается та или иная ориентационная корреляция молекул воды относительно друг друга и молекул неполярных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определяли положение максимумов полос УФ-поглощения молекул нафталина, растворенного в дистиллированной воде, оптически чистом гептане и промышленных пленках полиэтилена низкой плотности (ПЭ), регистрируя спектры поглощения на приборе “Specord UV-VIS”. Химически чистый нафталин дополнительно очищали путем сублимации (т.пл. 80.2°C). Навески нафталина  $\approx 1$  мг вносили в спектроскопическую кювету вместе с дистиллированной водой (объем 3.5 мл) и термостатировали при 30 и 87.5°C, не доводя раствор до насыщения. (Отметим, что растворимость нафталина в воде  $\approx 2.6 \times 10^{-4}$  моль/л значительно выше, чем у антрацена –  $3.5 \times 10^{-7}$  моль/л.) Спектры растворов нафталина (Naph) в гептане и пленках ПЭ регистрировали при комнатной температуре, причем образцы с ПЭ получали путем абсорбции паров Naph. Во всех случаях при регистрации спектров использовали метод компенсации, помещая образцы чистых растворителей в канал сравнения спектрофотометра.

В компьютерных экспериментах стартовые агрегаты, включающие в себя 14 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в случае с антраценом (Ant), 12  $\text{H}_2\text{O}$  с Naph и 8  $\text{H}_2\text{O}$  с этаном, конструировали в виде геометрических фигур типа эллипса, окружности и пенала, придавая этим фигурам желаемую ориентацию относительно неполярных молекул. Использовали компьютерную программу Chem 3D (Cambridge Soft Corporation). Расчеты по оптимизации геометрии и минимизации энергии в режиме МД проводили для температур от 0 до 150 К по программе молекулярной механики MM2, сопряженной с Chem 3D

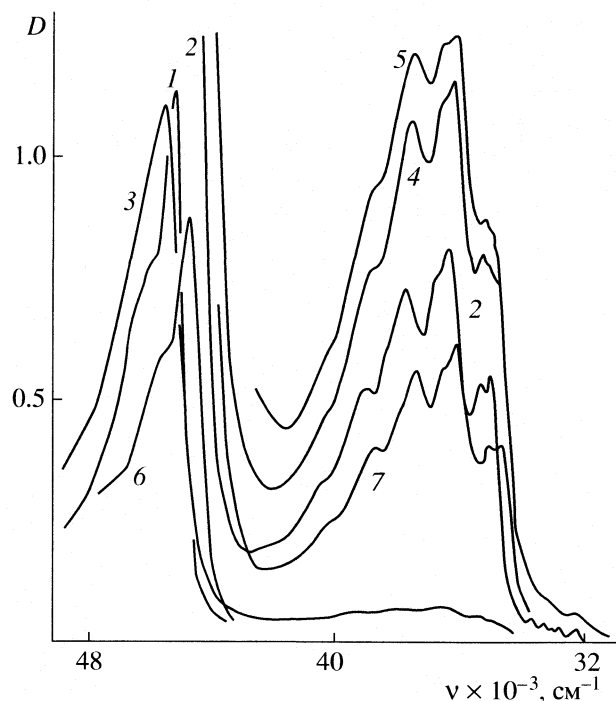


Рис. 1. Спектры поглощения УФ-света растворами нафталина в гептане (1, 2), воде (3–5) и полиэтилене (6, 7) при 20 (1–3, 6, 7) и 87.5°C (5).

[39] и приспособленной для расчетов молекул с  $\pi$ -связями, задавая шаг интегрирования 2 фс. Расчетные значения энергетических характеристик испытываемых моделей представляют собой относительные величины, достаточные для определения степени устойчивости промежуточных состояний. Эффекты кооперирования дисперсионных сил в компьютерных экспериментах имитируются благодаря тому, что задаваемая на старте ориентационная корреляция молекул системы создает пространственную направленность интегрирования ван-дер-ваальсовских сил, хотя и не определяет их реальной энергетической неаддитивности.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектры нафталина и антрацена в водных растворах

Наблюдавшиеся УФ-полосы поглощения  $\text{Naph}$  в гептановом растворе соответствуют данным [40]. Конденсированные ароматические углеводороды имеют, как правило, три серии электронно-колебательных полос поглощения УФ-света ( $\beta$ ,  $p$ ,  $\alpha$ ) с сильно отличающимися интенсивностями (обозначения  $\beta$ ,  $p$ ,  $\alpha$ , введенные Кларом, расположены в порядке уменьшения волновых чисел) [40, 41]. Увеличение числа конденсированных бензольных колец вызывает смещение УФ-полос в низкочастотную область спектра, причем в случае антрацена  $\alpha$ -серия полностью маскируется за счет наложения на нее полос смещенной  $p$ -серии. В то

же время, согласно [40], у нафталина смещенная  $p$ -серия не перекрывает  $\alpha$ -серию.

Для раствора нафталина в гептане литературные значения частот максимумов полос  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$  и коэффициентов экстинкции ( $\epsilon_{\text{max}}$ , л/моль см) [40] составляют соответственно, у  $\beta$ -перехода: 45300 (117000);  $p$ -перехода: 38700 (3450), 37600 (5000), 36400 (5600), 35300 (3700), 35000 (3900);  $\alpha$ -перехода: 33600 (295), 33200 (270), 32200 (250), 31100 (17.3).

На рис. 1 приведены спектры гептановых растворов, в которые нафталин вносили в низких концентрациях, необходимых для регистрации  $\beta$ -полосы (спектр 1) и полос  $p$ -серии (спектр 2). Полосы  $\alpha$ -серии на этих спектрах практически не выражены. Отметим, что  $\alpha$ -полосы неинформативны в качестве зондовых сигналов в воде вследствие низкой концентрации молекул  $\text{Naph}$  и их способности образовывать в воде димерные и более крупные молекулярные кластеры, рассеивающие свет и осложняющие спектральную картину [42].

В отличие от низкоинтенсивных  $\alpha$ -полос,  $\beta$ - и  $p$ -полосы четко реагируют на изменение структуры ближайшего окружения молекул  $\text{Naph}$  при их переносе из гептана в воду, напоминая ситуацию с молекулами  $\text{Ant}$ . Так,  $\beta$ -полоса претерпевает гипсохромное смещение на  $300 \text{ cm}^{-1}$  относительно наблюдаемой в гептановых растворах (от  $45300$  к  $45600 \text{ cm}^{-1}$ ). Полосы  $p$ -серии с  $\nu_{\text{max}}$  в интервале  $38700 - 36400 \text{ cm}^{-1}$  смещаются батохромно на  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

Несколько более сложная трансформация имеет место в интервале частот  $36000 - 34000 \text{ cm}^{-1}$ . В гептановом растворе в этом интервале присутствуют две явные полосы с максимумами при  $35300$  и  $35000 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, кривая 2), тогда как в воде (кривые 4, 5 – соответственно при 20 и 87.5°C) полоса  $35000 \text{ cm}^{-1}$  практически нивелируется, а полоса  $35300 \text{ cm}^{-1}$  смещается до  $35200 \text{ cm}^{-1}$ . Низкочастотный склон смещенной полосы деформируется, претерпевая уширение на участке  $35000 - 34800 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии еще одной или двух полос с крайне низкой интенсивностью.

Ситуация, наблюдаемая в интервале частот  $35300 - 34800 \text{ cm}^{-1}$ , позволяет предположить, что в гептановом растворе происходит перекрывание низкочастотной части полос  $p$ -серии с высокочастотной частью полос  $\alpha$ -серии, и что под влиянием воды эти перекрывающиеся полосы смещаются в противоположных направлениях.

Сходное антибатное смещение полос  $\beta$ - и  $p$ -серий, как отмечалось, наблюдается также при переносе молекул антрацена из гептана в воду (табл. 1) [35–37]. Из табл. 1 следует, что низкочастотные УФ-полосы молекул  $\text{Ant}$  (полосы  $p$ -перехода, или  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  с поляризацией вдоль короткой оси, лежащей в плоскости молекулы) претерпевают одинаковое по величине батохромное

смещение на  $\Delta\nu^- = 200 \text{ см}^{-1}$  при замене неполярного гептана на воду. Одновременно высокочастотная  $\beta$ -полоса (или  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$  с поляризацией вдоль длинной оси, лежащей в плоскости молекулы) испытывает гипсохромное смещение на  $\Delta\nu^+ = 300 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно, у молекул Naph и Ant значения  $\Delta\nu^-$  и  $\Delta\nu^+$  совпадают. Наличие одновременного антибатного смещения указанных полос объясняется [35–37] иммобилизацией ароматических (А) молекул в аквакапсулах. Указанные смещения не зависят от температуры вплоть до  $90^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об относительно высокой термомеханической устойчивости аквакапсул, превышающей устойчивость сетки из диссоциирующих Н-связей. Данный результат можно объяснить тем, что энергетика формирующегося супрамолекулярного агрегата отражает синергический (сверхаддитивный) характер корреляции дисперсионных взаимодействий между гидрофобной молекулой и молекулами воды.

В условиях баланса межмолекулярных сил притяжения и отталкивания между аквакапсулой и молекулой А должен существовать весьма тонкий зазор, связанный с дисперсионным отталкиванием электронов, принадлежащих близко расположенным атомам воды и молекулы А. При этом молекулы воды в структуре аквакапсулы ориентируются своими протонами в направлении  $\pi$ -электронов, образуя с двух сторон плоской молекулы А слои положительных зарядов. Именно такая конструкция супрамолекулярного агрегата позволяет объяснить сочетание противоположно направленных смещений полос оптических переходов, поляризованных вдоль длинной и короткой осей молекулы А. Инкапсулированная молекула А испытывает на себе одновременное действие дисперсионных сил и суммарных кулоновских сил со стороны протонов, принадлежащих ориентированным молекулам воды.

Суммарное поле протонов аквакапсулы наиболее мощно влияет на электронно-оптические  $\beta$ -переходы, поляризованные вдоль длинных осей молекул А. Связанные с этой поляризацией кулоновские силы притяжения увеличивают разность энергий основного ( $A_{1g}$ ) и возбужденного ( $B_{3u}$ ) состояний. По этой причине для данного оптического перехода требуется более высокая энергия поглощаемого фотона по сравнению с аналогичным переходом в среде неполярного гептана, что и фиксируется в виде гипсохромного смещения  $\beta$ -полос молекул Naph и Ant при их переносе из гептана в воду.

Другая ситуация имеет место для  $p$ -полос, связанных с оптическим переходом вдоль короткой оси молекул А. В данном направлении аквакапсула не имеет частоты протонов, способного оказать существенное кулоновское противодействие элект-

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

Среда	${}^1A_{1g} > {}^1B_{3u}$	${}^1A_{1g} > {}^1B_{2u}$
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 абсорбированным из водных суспензий антраценом.

трон, фотовозбуждаемому с соответствующей поляризацией. По этой причине электроны, ответственные за  $p$ -серию УФ-полос, испытывают при фотовозбуждении главным образом влияние близлежащих дисперсионных сил в виде электромагнитного давления на  $\pi$ -систему молекулы А. Действие давления повышает потенциал Гиббса молекулы А, что выражается в батохромном смещении полос  $p$ -серии при переносе молекул нафталина и антрацена из неполярного гептана в воду.

В соответствии с данным объяснением, эффект антибатного смещения  $\beta$ - и  $p$ -полос обусловлен наличием ориентационной корреляции молекул воды в аквакапсулах. Если это действительно так, то перенос молекул А в нанокапсулы другого типа, построенные из неполярных частиц, а не из структурно упорядоченных молекул воды, должен аннулировать эффект гипсохромного смещения  $\beta$ -полос. Такие нанокапсулы формируются в некристаллической фазе полимеров и в водных растворах водорастворимых полимеров из звеньев полимерных цепочек под влиянием молекул примесных соединений [35, 37, 43].

В неполярной полимерной нанокапсуле практически отсутствуют кулоновские взаимодействия, повышающие энергию оптического электронного перехода, поляризованного вдоль длинной оси молекул А. В условиях термодинамического равновесия в такой капсуле существует баланс только дисперсионных сил притяжения и отталкивания, в результате чего инкапсулированная молекула А испытывает на себе более или менее сильное давление, передаваемое через посредство коррелированных электромагнитных полей. В результате этого полосы оптических переходов, поляризованных как вдоль длинных, так и вдоль коротких осей молекул А, претерпевают только батохромное смещение. Эффект батохромного смещения УФ-полос молекул А в полимерных нанокапсулах выражен особенно ярко для высокочастотных  $\beta$ -полос. Так, при переходе от воды к

полимеру (PH) их смещение составляет  $\Delta\nu_{\text{aq, PH}} = -700 \dots -800 \text{ см}^{-1}$  и одинаково для нафталина (рис. 1, кривые 3 и 6) и антрацена (табл. 1). Переход от гептана к полимеру сопровождается тоже их одинаковым смещением на  $\Delta\nu_{\text{SH, PH}} = -400 \dots -500 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1, рис. 1, кривые 1 и 6).

Четко фиксируемые  $p$ -полосы тоже смещаются батохромно при переносе молекул Naph и Ant из гептана в полимер и из гептана в воду. Величина смещения во всех этих случаях достигает  $\Delta\nu^- = -200 \dots -300 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1, рис. 1, кривые 2, 4, 5 и 7).

Следует подчеркнуть, что описанные спектральные трансформации не вписываются в рамки известной теории диэлектрического континуума, изложенной, в частности, в [44]. Согласно этой теории, спектральные  $\beta$ -,  $p$ - и  $\alpha$ -полосы растворенных неполярных молекул Naph и Ant должны испытывать только симбатное смещение при замене гептана на воду вследствие превалирующих электродинамических и дисперсионных взаимодействий с растворителями, рассматриваемыми как сплошная однородная физическая среда. По этой же теории, замена неполярного гептана на такой же неполярный полиэтилен не должна влиять на положение УФ-полос данных молекул А. Однако в действительности имеет место батохромное смещение  $p$ -полос на такую же величину  $\Delta\nu^-$ , как и при переносе в воду. В то же время батохромное смещение  $\beta$ -полос еще значительнее.

Важно, что наблюдаемые для молекул Naph и Ant одинаковые значения  $\Delta\nu^-$  и  $\Delta\nu^+$  при замене гептана на воду неизменны при изменении температуры воды от 20 до 87.5°C. Такое постоянство свидетельствует о сохранении ориентационной корреляции молекул воды в структуре аквакапсул и соответственно о сохранении термомеханической прочности образующихся супрамолекулярных агрегатов.

Отметим, что факт образования аквакапсул был установлен также в работе [45] при изучении батохромных сдвигов  $p$ -полос УФ-поглощения фенантрена при его переносе из парообразного состояния в воду. Пользуясь методикой теории диэлектрического континуума для определения радиуса полостей, в которых находятся молекулы фенантрена, авторы [45] установили, что повышение температуры растворов фенантрена в алифатических углеводородах от 290 до 360 К приводит к линейному увеличению расчетного радиуса полостей. В том же температурном интервале расчетный радиус аквакапсул остается неизменным. Авторы [45] предполагают, что данная аномалия обусловлена высокой прочностью аквакапсул и связана с неким особым состоянием Н-связей, опоясывающих молекулы фенантрена.

Однако следует подчеркнуть, что рассмотренный выше фактор антибатного смещения  $\beta$ - и  $p$ -полос в водных растворах нафталина и антрацена

не согласуется с представлением, согласно которому, в воде гидрофобные молекулы А опоясываются цепочками Н-связей типа  $\dots\text{H}-\text{O}\dots\text{HO}\dots\text{H}-\text{O}\dots$ . Учитывая наличие гипсохромного эффекта и его независимость от температуры, естественно предположить, что специфическая ориентационная корреляция молекул воды в структуре аквакапсул с ароматическими молекулами обеспечивается не за счет неких особых свойств цепочек из Н-связей, а вследствие неаддитивного кооперирования дисперсионных сил.

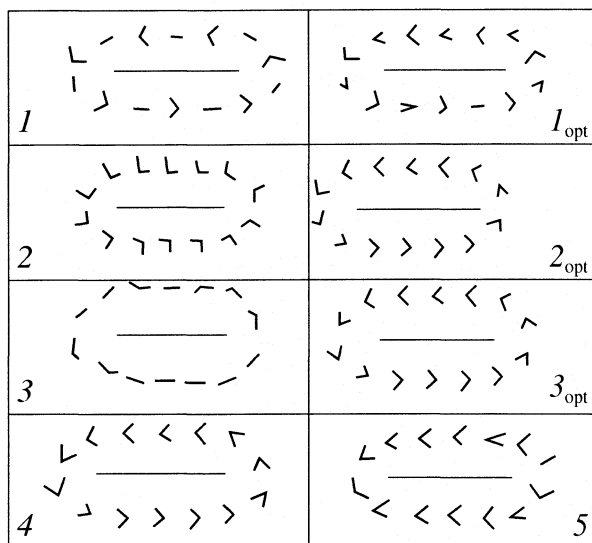
Наличие характерной ориентации молекул воды в аквакапсулах с инкапсулированными молекулами А (типа Н $\dots$ л-связи) подтверждается компьютерными расчетами по методу молекулярной механики ММ2. Этот метод, как отмечалось, не обеспечивает условия неаддитивности дисперсионных взаимодействий, однако, позволяет имитировать процессы самосборки супрамолекулярных агрегатов А(aq) и геометрию аквакапсул в интервале достаточно низкой по интенсивности молекулярной динамики.

#### *Компьютерное моделирование А(aq)*

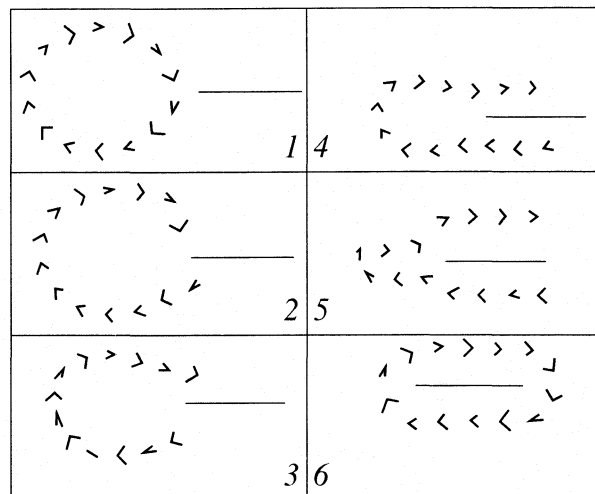
Устойчивость ориентационной корреляции воды исследовали на моделях “газофазных” агрегатов Ant(aq) и Naph(aq) в режиме молекулярной динамики (МД). Ранее установлено [36], что качественное согласование данных, полученных по методу ММ2, с экспериментом наблюдается при достаточно низкой температуре и при оптимальном числе молекул воды, равном 14 в Ant(aq). Превышение этого числа ведет к разрушению ориентационной корреляции.

В данной работе рассмотрены структуры Ant  $\cdot$  14H<sub>2</sub>O и Naph  $\cdot$  12H<sub>2</sub>O, отличающиеся способом ориентационной корреляции молекул воды в стартовых системах. При построении стартовых моделей молекулы воды размещались на ван-дер-ваальсовских расстояниях от молекул А по траектории эллипса, ориентированного своей плоскостью вдоль длинной оси молекулы А. Стартовые структуры подвергались расчетной оптимизации геометрии при 0 К (оптимальная геометрия системы соответствует минимуму энергии), переводились в режим МД при той или иной температуре и вновь замораживались с осуществлением оптимизации при 0 К. Отметим, что в методе ММ2 расчетные значения энергетических характеристик испытываемых моделей выражаются в ккал/моль, далее эти характеристики приводятся без указания единиц измерения (ккал/моль).

*Структуры Ant  $\cdot$  14H<sub>2</sub>O.* Исследовали МД-поведение четырех структур, геометрия которых приведена на рис. 2, а энергетические характеристики – в табл. 2. В стартовой структуре 1 (рис. 2) молекулы воды расположены друг относительно



**Рис. 2.** Строение агрегата Ant(14H<sub>2</sub>O) в стартовых позициях (1–3), после оптимизации геометрии при 0 К (1<sub>opt</sub>, 2<sub>opt</sub>, 3<sub>opt</sub>), в режиме молекулярной динамики при 2 К и после нагревания структуры 1<sub>opt</sub> до 140 К с последующей оптимизацией при 0 К (4), а также оптимизированной структуры (5).



**Рис. 3.** Эволюционная картина взаимодействия молекулы антрацена с аквакольцом из 14 молекул воды.

друга так, что половина их направлена своими плоскостями тангенциально к  $\pi$ -системе Ant-молекулы, а другая половина – нормально. (На рис. 2–4 молекула антрацена показана в проекции вдоль длинной оси, вид с ребра.)

В данной исходной конструкции предусмотрена возможность образования Н-связей, а ван-дер-ваальсовские взаимодействия характеризуются, согласно ММ2, небольшой суммарной энергией отталкивания  $E_{VDW} = +1.1$ . Основная энергетическая напряженность ( $E_{bend}$ ) обеспечивается за счет деформации изгиба химических связей. Полная энергия на старте  $E_{total} = -54.1$ . Оптимизация геометрии слабо изменяет строения агрегата (рис. 2, фигура 1<sub>opt</sub>), снижая  $E_{bend}$  от 39.4 до 5.3. При этом сохраняется слабое ван-дер-ваальсовское отталкивание (+0.5) и немного растет энергия диполь-дипольного ( $E_{D-D}$ ) взаимодействия. Остальные энергетические составляющие:  $E_{str}$  (растяжение связей) и  $E_{tors}$  (деформация кручения) в этой и всех остальных структурах остаются неизменными: +0.3 и –25.2 соответственно. Полная энергия системы в результате оптимизации снижается до  $E_{total} = -85.6$ .

Включение МД ( $T = 2$  К) вызывает реориентацию тангенциально ориентированных молекул воды, придавая всем 14 молекулам H<sub>2</sub>O преимущественное направление одной ОН-связью к  $\pi$ -системе молекулы Ant (рис. 2, фигура 4). В данном МД-состоянии стационарное значение  $E_{total} = -85.0$ , а потенциальная энергия системы  $V = -85.6$ . После оптимизации система приходит в состояние 1<sub>2, opt</sub> (табл. 1; рис. 2, фигура 4) с  $E_{total} = V = -86.4$ .

По мере активизации МД путем повышения температуры до 140 К у структуры 1 наблюдается усиление флуктуационных смещений молекул воды поперек молекулы Ant, однако, они сохраняют преимущественную ориентацию одной ОН-связью к  $\pi$ -системе молекулы Ant. Об этом свидетельствует структура 1<sub>140, opt</sub> (табл. 2; рис. 1, фигура 4), полученная путем замораживания от 140 до 0 К, имеющая практически такую же энергию  $E_{total} = -86.3$ , что и структура 1<sub>2, opt</sub> (табл. 2). Если же в режиме МД задать  $T = 150$  К и выше, то наблюдается распад акваэллипсоида, в результате чего все молекулы воды собираются в одну каплю сбоку от молекулы Ant.

В стартовой структуре 2 (рис. 2) каждая молекула воды ориентирована одной ОН-связью тангенциально к  $\pi$ -системе молекулы Ant, вторая ОН-связь отвернута от  $\pi$ -системы. Данная конструкция имеет такую же энергию  $E_{bend}$  (39.4), что и стартовая 1, но отличается очень высокой энергией ван-дер-ваальсовского отталкивания  $E_{VDW} = +103.1$ . В ней значительно снижена энергия  $E_{D-D}$  (от 69.7 до

**Таблица 2.** Энергетические характеристики структур Ant · 14H<sub>2</sub>O, ккал/моль

Структура	$E_{Bend}$	$E_{VDW}$	$-E_{D-D}$	$-E_{total}$
1	39.4	1.1	69.7	54.1
1 <sub>opt</sub>	5.3	0.5	66.5	85.6
1 <sub>2, opt</sub>	5.3	-1.2	65.6	86.4
1 <sub>140, opt</sub>	5.3	-0.8	65.9	86.3
2	39.4	103.1	44.1	-73.5
2 <sub>opt</sub>	5.3	-0.5	65.2	85.3
3	39.5	31.2	10.7	-35.1
3 <sub>opt</sub>	5.3	0.1	65.7	85.2
4 <sub>opt</sub>	4.7	-2.65	53.2	76.13

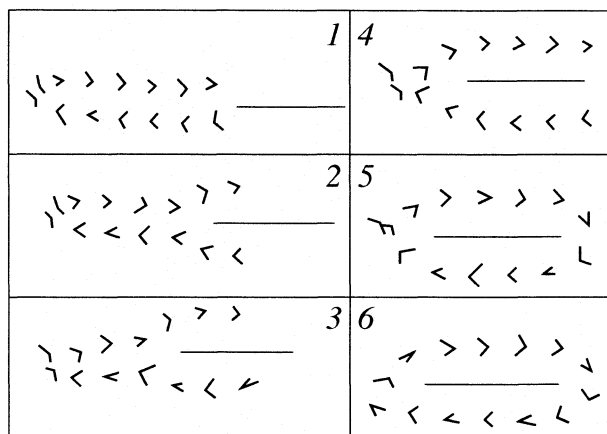


Рис. 4. Эволюционная картина взаимодействия молекулы антрацена со сплюснутым аквакольцом из 14 молекул воды.

44.1) и полная энергия имеет очень большую положительную величину  $E_{\text{total}} = +73.5$  (табл. 2). Оптимизация геометрии данной структуры переводит ее в состояние  $2_{\text{opt}}$  (табл. 2), реориентируя молекулы воды к состоянию структур  $I_{2,\text{opt}}$ ,  $4$  (рис. 2) и снижая  $E_{\text{total}}$  от  $+73.5$  до  $-85.3$ , т.е. до величины, практически такой же, как у  $I_{2,\text{opt}}$  и  $I_{140,\text{opt}}$  (табл. 2).

В стартовой структуре  $3$  (рис. 2) молекулы воды ориентированы своими плоскостями примерно тангенциально к  $\pi$ -системе молекулы Ant и в произвольной ориентации друг к другу. Здесь напряженность химических связей за счет изгиба равна 39.5, как у структур  $1$ ,  $2$ . Энергия ван-дер-ваальсовского отталкивания ( $+31.2$ ) меньше, чем у  $2$  ( $+103.1$ ), но больше, чем у  $1$  ( $+1.1$ ); D–D-взаимодействие ( $-10.7$ ) обеспечивает наименьший вклад в стабилизацию системы, которая получает  $E_{\text{total}} = +35.1$ . Оптимизация геометрии системы  $3$  переводит ее в  $3_{\text{opt}}$  (табл. 2), реориентируя все молекулы воды к виду  $I_{2,\text{opt}}$ ,  $I_{140,\text{opt}}$  (рис. 2, фигуры  $4$ ,  $2_{\text{opt}}$ ,  $3_{\text{opt}}$ ) и обеспечивая соответствующее значение  $E_{\text{total}} = -85.2$ .

Еще одна представленная на рис. 2 оптимизированная модель  $5$  не имела в стартовом состоянии трансляционно-круговой ориентации молекул воды, заданной у  $1-3$ . В ней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  были изначально расположены своими плоскостями вертикально по отношению к плоскости молекулы Ant и направлены обеими ОН-связями одинаково слева направо по обе стороны молекулы Ant вдоль длинной оси. В результате оптимизации геометрии ее структура не претерпела существенного изменения, и в представленном на рис. 2 виде ее показатели:  $E_{\text{str}} = +0.3$ ,  $E_{\text{bend}} = +4.7$ ,  $E_{\text{tors}} = -25.2$ ,  $E_{\text{VDW}} = -2.65$ ,  $E_{\text{D-D}} = -53.2$ . Значение  $E_{\text{total}} = -76.13$  выше, чем у стабилизированных структур с трансляционно-круговой ориентацией молекул воды ( $-85.3$ ), что свидетельствует об ее энергетической невыгодности. Вследствие этого

структура  $5$  тоже претерпевает постепенную реорганизацию в режиме МД при повышении температуры от 15 до 110 К так, что трансляционно-круговая ориентация молекул воды становится превалирующей.

*Модель Naph · 12H<sub>2</sub>O.* Стартовая структура, организованная по типу  $1$  (рис. 2) приходит в результате оптимизации геометрии (0 К) к виду структуры  $1_{\text{opt}}$  (рис. 2). Введение режима МД с температурой 2 К вызывает реориентацию молекул воды к равновесному состоянию типа  $I_{2,\text{opt}}$ ,  $I_{140,\text{opt}}$  (рис. 2, фигуры  $4$ ,  $2_{\text{opt}}$ ,  $3_{\text{opt}}$ ). Повышение температуры в режиме МД усиливает флуктуационные смещения молекул воды поперек длинной оси молекулы Naph, но практически не изменяет их направленности одним своим протоном к  $\pi$ -системе вплоть до 30 – 50 К. Полный распад акваэллипсоида с образованием капли начинается при  $\approx 100$  К.

Современная программа MM2, используемая в режиме МД при достаточно низкой температуре, позволяет наблюдать не только реориентацию молекул воды в искусственно созданных агрегатах A(aq), но и процессы самосборки таких агрегатов.

*Модели самосборки агрегата Ant · 14H<sub>2</sub>O и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> · 8H<sub>2</sub>O.* На рис. 3 представлена модель трансформации системы, в которой молекула Ant и акваагрегат пространственно разделены в стартовом состоянии, а акваагрегат сформирован в перечисленных ниже стадиях.

1) Из оптимизированного агрегата Ant · 14H<sub>2</sub>O, построенного по типу  $1_{\text{opt}}$  (рис. 2), удалили молекулу Ant, в результате чего возросла энергетическая напряженность оставшегося акваэллипсоида.

2) Оставшийся акваэллипсоид перевели в режим МД при 2 К, в результате чего эллипсоид принял форму колеса, при этом снята избыточная напряженность.

3) Принявший форму колеса агрегат заморозили до 0 К, после чего к нему подвели молекулу Ant, ориентируя ее плоскость перпендикулярно плоскости акваколеса.

Состояние  $1$  (рис. 3;  $E_{\text{VDW}} = +9.9$ ,  $E_{\text{D-D}} = -65.0$ ,  $E_{\text{total}} = -74.6$ ) сформировалось в результате оптимизации геометрии. (Здесь и далее не приводятся энергетические составляющие, вклады которых практически не изменяются в ходе эволюции:  $E_{\text{str}} \approx 0.28$ ,  $E_{\text{bend}} \approx 5.0$ ,  $E_{\text{tors}} \approx -25.2$ .) В режиме МД (температура выше 2 К) данная система релаксирует не к агрегату Ant · 14H<sub>2</sub>O, а к автономной наноклапте воды и латерально адсорбированной на капле молекуле Ant.

Самосборка Ant · 14H<sub>2</sub>O начинается, если молекулу Ant поместить в позицию атаки, вставив ее в ободок акваколеса (рис. 3, состояние 2). Данной позиции соответствуют энергии  $E_{\text{VDW}} = +9.8$ ,  $E_{\text{D-D}} = -60.6$ ,  $E_{\text{total}} = -70.5$ . Полученный результат свидетельствует о том, что для проникновения молеку-

лы Ant в акваколесо таким путем требуется термическая активация, составляющая 4 ккал/моль в измерении ММ2 при 0 К.

На рис. 3 состояния 2–6 передают эволюцию системы при 40 К (промежуточные стадии фиксировались путем замораживания до 0 К через интервалы времени (фс): 2000 (3), 3000 (4), 4000 (5), 6000 (6) соответственно). Как видно, после этапа 2 не происходит отторжения молекулы Ant, начинается ее внедрение в акваколесо, сочетающееся с одновременным притяжением молекул воды к молекуле Ant и сжатием аквакольца. На этапе 3 ( $E_{VDW} = +8.4$ ,  $E_{D-D} = -60.2$ ,  $E_{total} = -70.6$ ) небольшой энергетический выигрыш обусловлен снижением ван-дер-ваальсовских сил отталкивания.

На стадии 4 ( $E_{VDW} \approx 3.6$ ,  $E_{D-D} = -59.9$ ,  $E_{total} = -76.1$ ) внедряющаяся молекула Ant полностью изменяет исходную структуру акваколеса, превращая его в плоский пенал. Эволюция продолжается за счет снижения ван-дер-ваальсовского отталкивания, несмотря на некоторое ослабление D–D-притяжения. На стадии 5 ( $E_{VDW} = -0.9$ ,  $E_{D-D} = -59.82$ ,  $E_{total} = -80.6$ ) стабильность системы растет за счет того, что суммарные ван-дер-ваальсовские взаимодействия переходят в режим притяжения. Стадия 6 ( $E_{VDW} = -0.19$ ,  $E_{D-D} = -66.0$ ,  $E_{total} = -85.3$ ) завершает процесс самосборки агрегата Ant · 14H<sub>2</sub>O, в котором молекулы воды организуются по типу эллипсоида. Ван-дер-ваальсовская энергия притяжения снизилась относительно  $E_{VDW}$  стадии 5, однако, само ее участие в эволюции привело к итоговому усилению D–D-притяжения и общей устойчивости агрегата Ant · 14H<sub>2</sub>O.

Сходный результат самосборки Ant · 14H<sub>2</sub>O наблюдали и при другой стартовой геометрии молекул компонентов. Для этого аквакольцо (рис. 3, фигура 1) перевели в режим МД (20 К) в отсутствие молекулы Ant. В ходе релаксации оно сжалось в линейную структуру, представленную вместе с молекулой Ant на рис. 4 (фигура 1, после оптимизации при 0 К имеет  $E_{VDW} = +8.2$ ,  $E_{D-D} = -67.3$ ,  $E_{total} = -79$ ). В этом случае тоже необходимо преодолеть энергетический барьер, что было сделано введением молекулы Ant в устье акваагрегата (рис. 4, фигура 2:  $E_{VDW} = +3.4$ ,  $E_{D-D} = -61.3$ ,  $E_{total} = -77.6$ ).

Эволюцию осуществляли при 20 К, регистрируя стадии 3–6 после закалки системы до 0 К через 1000, 3000, 4000, 6000 фс. Энергетические показатели в указанные моменты времени:  $E_{VDW} = +1.3, -1.5, -3.8, -1.3$ ;  $E_{D-D} = -60.2, -59.6, -60.2, -64.4$ ;  $E_{total} = -79.0, -81.0, -83.9, -85.3$ .

Как следует из структур 6 на рис. 3 и 4, а также их энергетических характеристик, оба рассмотренных пути эволюции приводят к одинаковым агрегатам Ant · 14H<sub>2</sub>O. Акваэллипсоиды этих агрегатов можно рассматривать как модель аквакапсулы. В этих капсулах среднее расстояние между

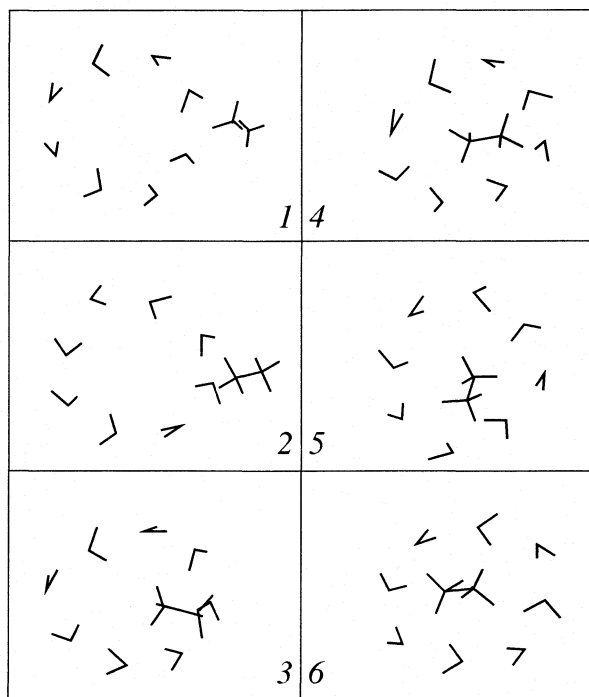


Рис. 5. Эволюционная картина взаимодействия молекулы этана с аквакольцом из восьми молекул воды.

атомами кислорода составляет 0.264 нм, что несколько меньше значения 0.275, характерного для льда-1 [31], и свидетельствует о достаточно плотной укладке молекул воды.

Метод ММ2 воспроизводит качественным образом также и гидратацию молекул насыщенных углеводов. В качестве примера на рис. 5 показан ход самосборки кольцеобразного акваагрегата (8H<sub>2</sub>O) с молекулой этана. Здесь система 1 соответствует начальному моменту эволюции при 10 К, когда молекула этана подводится сбоку к аквакольцу. Регистрация осуществлялась, как в случае с А-молекулами, после закалки и оптимизации геометрии при 0 К в моменты времени 2000, 3000, 4000, 5000 и 6000 фс, соответственно для фигур 2–6. В данном процессе энергетические составляющие  $E_{str}$ ,  $E_{bend}$  изменяются незначительно (в пределах 0.038–0.034, 2.86–2.9, 0.013–0.012 соответственно), а наиболее представительны вклады  $E_{tors}$ ,  $E_{VDW}$ ,  $E_{D-D}$  и  $E_{total}$ , значения которых в моменты регистрации:

$$E_{tors} = 0.0008, 0.0024, 0.0023, 0.0001, 0.0000, 0.0000;$$

$$E_{VDW} = 0.51, 0.91, -0.67, -1.3, -1.22, -1.68, -1.77;$$

$$E_{D-D} = -33.7, -35.0, -35.3, -35.1, -35.1;$$

$$E_{total} = -30.31, -31.11, -33.00, -33.65, -33.85, -35.95.$$

В стартовой системе (эта структура не приведена) молекула этана была расположена несколько ближе к аквакольцу. При оптимизации геометрии молекула этана отодвинулась и приняла удоб-

ную позицию для атаки (рис. 5, фигура 1). Через 2000 фс (рис. 5, фигура 2) в системе усилилось ван-дер-ваальсовское отталкивание атомов от 0.51 до 0.91. Возросли и торсионные напряжения от 0.0008 до 0.0024. Но это одновременно вызвало усиление D–D-взаимодействий от –33.7 до –35.0, и полная энергия снизилась в степени, достаточной для продолжения эволюции.

Следует отметить, что картина самосборки агрегата  $C_2H_6 \cdot 8H_2O$  отличается от описанной выше эволюции с молекулой Ant. В данном случае процесс не требует преодоления значительного энергетического барьера, несмотря на первоначальный рост ван-дер-ваальсовского отталкивания, и молекула этана самопроизвольно входит внутрь аквакольца не через ребро, а огибая его. На этом пути изменение ван-дер-ваальсовских взаимодействий протекает при монотонном усилении притяжения атомов системы за счет D–D-взаимодействий между молекулами воды, которые усиливаются от –33.7 до предельной величины –35.1. В итоге происходит локализация молекулы этана внутри аквакольца, и достигается наиболее низкая энергия  $E_{total} = -35.95$ . В целом картина эволюции напоминает действие электромагнитного соленоида, втягивающего в себя магниточувствительный сердечник.

Описанные результаты свидетельствуют о том, что ход структурной эволюции в компьютерном представлении зависит от стартовой геометрии системы, которая в низкотемпературном режиме МД предопределяет пространственную направленность интегрирования дисперсионных взаимодействий.

Следует отметить, что эффект стартовой ориентационной корреляции молекул воды на ход процесса наблюдали ранее при компьютерном моделировании процесса кристаллизации. Оказалось, что простое охлаждение системы из молекул воды не приводит к образованию кристаллической структуры [46–49]. Для начала кристаллизации необходимо ввести в стартовую систему зародыш структурирования [46, 47]. В [46] в качестве зародыша использовали поверхность льда. При этом рост кристалла индуцировали модифицированием модели воды SPC/E введением функции, обрезающей кулоновские взаимодействия. В [47] в центр кубической ячейки с числом молекул воды 343 помещали микрофрагмент структуры льда, состоящий из пяти жестко связанных молекул воды. Расчеты показали, что для SPC/E-модели за время моделирования даже при –85°C не наблюдается сколько-нибудь существенного упорядочения микроструктуры. Для пятицентровой модели ST2 уже при –55°C на функции радиального распределения отмечались отчетливые признаки кристаллизации.

Однако авторы [46, 47] ограничились простой констатацией роли зародышей структурирования

и необходимости достаточно низкой температуры в режиме МД, не отметив необходимости ввода в компьютерные расчеты фактора неаддитивного суммирования дисперсионных взаимодействий.

#### *Структурно-термодинамическое описание акваагрегата с инкапсулированной гидрофобной молекулой*

Согласно рассмотренному выше, можно считать, что автокорреляция дисперсионных взаимодействий между водой и гидрофобными соединениями, переводящая эти взаимодействия в режим неаддитивного усиления, повышает энергию межмолекулярного взаимодействия и увеличивает термомеханическую устойчивость образующихся супрамолекулярных агрегатов, несмотря на потерю части H-связей в непосредственной близости от гидрофобных молекул. Естественно, что упорядочение молекул воды в аквакапсулах сопровождается снижением энтропии. Однако энергетика складывающихся межмолекулярных взаимодействий заведомо перекрывает фактор снижения энтропии при образовании аквакапсул.

Описанная ситуация, на первый взгляд, парадоксальна. Действительно, если прочность аквакапсул с инкапсулированными молекулами обусловлена энтальпийным фактором, перекрывающим отрицательный энтропийный вклад в потенциал Гиббса аквакапсул, то почему это не увеличивает растворимость гидрофобных молекул. Кроме того, какова в таком случае физическая сущность коэффициента Оствальда, характеризующего распределение гидрофобных молекул между водой и газообразной фазой, ведь именно исходя из числовых значений этого коэффициента находят увеличение потенциала Гиббса гидрофобных молекул в водных растворах.

Ответ на первый вопрос можно дать, исходя из представлений авторов [35–37]. Дело в том, что неаддитивное кооперирование дисперсионных взаимодействий обеспечивает не только высокую силу притяжения молекул воды друг к другу, а также аквакапсулы в целом к инкапсулированной молекуле, но и соответствующую силу отталкивания, действующую между аквакапсулой и гидрофобной молекулой. Как уже отмечалось, именно сочетание отталкивания с характерной ориентационной корреляцией молекул воды в аквакапсулах агрегатов A(aq) выражается в существовании антибатных сдвигов спектральных полос  $\Delta\nu_{\beta}^+$  и  $\Delta\nu_{\beta}^-$ .

Кроме того, как известно, для гидрофобной гидратации характерно такое общее явление как уменьшение парциального мольного объема гидрофобных соединений. Этот факт можно объяснить тем, что электромагнитное давление, генерируемое за счет неаддитивной кооперации дисперсионных сил внутри супрамолекулярного агрегата

типа  $\text{HM}(\text{aq})$ , вызывает уменьшение ван-дер-ваальсовского размера неполярной молекулы. По этой причине инкапсулированная  $\text{HM}$  получает более высокий потенциал Гиббса по сравнению с ситуацией в гомогенном растворе.

Баланс структурно-механических сил, определяющий устойчивость описанного наномасштабного супрамолекулярного агрегата  $\text{HM}(\text{aq})$ , соответствует балансу термодинамических потенциалов аквакапсулы и инкапсулированной молекулы:

$$\Delta G_{\text{HM}(\text{aq})} = (\Delta G_{\text{аква}} + \Delta G_{\text{HM}}) = 0, \quad -\Delta G_{\text{аква}} = \Delta G_{\text{HM}}. \quad (4)$$

В данном случае снижение потенциала Гиббса при образовании аквакапсулы компенсируется увеличением потенциала Гиббса инкапсулированной неполярной молекулы за счет появления у последней индуцированной поверхности. Эта ситуация сходна с осмотическим равновесием в макроскопических гетерогенных системах. Осмотическое равновесие в макросистемах, как известно, достигается в результате проникновения растворителя в раствор, отгороженный от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, и роста механического давления в фазе раствора. Давление повышает химический потенциал растворителя, снижающийся под действием растворенного вещества в отсутствие осмотического равновесия.

В аквакапсулах механическое давление на инкапсулированные молекулы создают автокоррелированные дисперсионные силы. Оценить давление, необходимое для возвращения инкапсулированной неполярной молекуле ван-дер-ваальсовского объема, характерного для нее в неполярном гомогенном растворе, можно, используя формулу  $p\Delta V = RT$ . Например, при переносе молекулы бензола из жидкого состояния в воду величина  $\Delta V = -0.0062$  л/моль [22]. Поэтому для восстановления у нее исходного объема требуется приложить к аквакапсуле напряжение всестороннего растяжения (эквивалентное давлению на аквакапсулу со стороны инкапсулированной молекулы бензола), равное при 298.15 К величине  $p = RT/\Delta V = 0.082 \times 298.15/0.0062 = 3943$  атм.

Если гидрофобная молекула несет на себе полярные группы, возникают диполь-дипольные взаимодействия между полярной молекулой (ПМ) и молекулами воды в аквакапсуле. Такие D–D-взаимодействия, обеспечивая притяжение молекул воды к инкапсулированной ПМ, вызовут ослабление как межмолекулярных связей между самими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в аквакапсуле, так и близкодествующих дисперсионных сил отталкивания, тем самым снижая давление на инкапсулированную ПМ со стороны аквакапсулы. Это, в свою очередь, выразится в понижении положительной по знаку величины потенциала Гиббса у молекулы ПМ. В соответствии с уравнением (4), это можно выразить соотношением

$$\Delta G_{\text{ПМ}} = -\Delta G_{\text{аква}} < \Delta G_{\text{HM}}.$$

При достаточно сильном D–D-взаимодействии между ПМ и молекулами воды произойдет распад агрегата  $\text{ПМ}(\text{aq})$  по достижению равенства  $\Delta G_{\text{ПМ}} = 0$ , так как, согласно уравнению (4), это одновременно приведет к равенству  $\Delta G_{\text{аква}} = 0$ . Такое сочетание исключает возможность образования аквакапсулы и собственно гидрофобной гидратации, являясь по сути дела условием образования истинного молекулярного раствора.

Из уравнения (4) следует, что агрегат  $\text{HM}(\text{aq})$  (и  $\text{ПМ}(\text{aq})$ ) может распадаться также и за счет повышения температуры до некоторой критической величины  $T_{\text{кр}}$  при достижении равенства

$$\Delta G_{\text{аква, кр}} = \Delta H_{\text{аква}} - T_{\text{кр}} \Delta S_{\text{аква}} = 0$$

$$\text{и } T_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{аква}} / \Delta S_{\text{аква}}.$$

Такой распад наблюдается на компьютерных моделях агрегатов  $\text{Ant} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Naph} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в виде их расслоения с образованием нанокпель воды в режиме МД при значениях  $T_{\text{кр}} \approx 150$  и  $\approx 100$  К соответственно. Соответствующий процесс может реализоваться, например, на поверхности воды или в водяных микрокаплях в условиях перегонки гидрофобных соединений с водяным паром.

Что касается акваагрегатов, находящихся в объемной водной фазе, то повышение температуры может лишь ускорить обмен молекул воды между аквакапсулами и объемной фазой, не приводя к исчезновению самих аквакапсул вследствие их стабилизации независимыми от температуры дисперсионными силами. Находясь в окружении большого числа молекул воды, акваагрегаты с инкапсулированными индивидуальными гидрофобными молекулами в принципе могут существовать вплоть до критической температуры фазового равновесия макросистемы вода – пар. Вместе с тем усиление молекулярной динамики при повышении температуры способно вызвать агрегацию гидрофобных молекул при их достаточно высоком содержании и привести к фазовому расслоению системы.

Как отмечалось, уменьшение парциального молярного объема в водной среде происходит у всех гидрофобных веществ и гидрофобных групп растворимых соединений. При этом ориентационная корреляция молекул воды в аквакапсулах неароматических гидрофобных молекул может отличаться от таковой для ароматических молекул. Не исключено, что и энергетический вклад H-связей в таких аквакапсулах будет более значительным. Однако, независимо от этого, сам факт образования аквакапсул отражает главенствующую роль синергической автокорреляции дисперсионных взаимодействий.

Отметим, что уравнение (4) качественно согласуется с гипотезой работы [1] о существовании баланса между силами ван-дер-ваальсовского взаимодействия гидрофобных молекул и молекул

воды, обеспечивающими самосборку аквакапсул с понижением энтальпии, и силами, связанными с потерей энтропии и направленными на распад аквакапсул.

Уравнение (4) согласуется с установленным в [3] экспериментальным фактом независимости средней растворимости в воде алифатических углеводородов в ряду октан – пентадекан. Данный факт можно связать с наличием вокруг  $\text{CH}_2$ -групп одинаковых аквакапсул, что в случае не очень длинных молекул SH обеспечивает примерно одинаковые устойчивость и концентрацию акваагрегатов таких молекул в объемной фазе воды.

Вместе с тем при большой длине молекулярных цепей растворимость SH должна уменьшаться вследствие усиления роли гибкости цепей и энтропийной упругости. Гибкость увеличивает вероятность внутримолекулярной агглютинации цепных звеньев и может выразиться в виде коллапса цепей. В результате агглютинации формируются более крупные гидрофобные коллоидные частицы, увеличивается вероятность их коалесценции и уменьшается растворимость.

#### *Структурно-термодинамическое описание переноса гидрофобных молекул в воду*

Рассмотренная выше структурно-термодинамическая модель гидратированных молекул гидрофобных соединений позволяет отказаться от широко используемой в компьютерных расчетах гипотезы флуктуационной кавитации. Действительно, самопроизвольное образование пустотных каверн, способных разместить в себе такие неполярные молекулы, как нафталин, антрацен и тетрацен, должно быть крайне маловероятным процессом.

Противоположно мнению авторов [29], утверждающих, что в воде вероятность флуктуационного появления каверн необходимого размера увеличена вследствие сильного когезионного взаимодействия молекул воды. Согласно [29], когезионные силы промотируют кластеризацию молекул воды и тем самым увеличивают вероятность стабилизации таких каверн. Однако следует учесть, что стабилизация происходит уже после флуктуации, и это же когезионное взаимодействие должно затруднять первичный акт разрыва сплошности среды. Как известно, разрыв сплошности в жидкой воде, не содержащей примесей – зародышей кавитации – требует больших отрицательных давлений, составляющих несколько тысяч атмосфер [50].

Нетрудно оценить, что даже для образования каверны, объем которой равен объему молекулы бензола  $V = 0.09$  л/моль [22], требуется отрицательное давление в несколько тысяч атмосфер. В случае чистой воды, не имеющей зародышей кавитации, в качестве таких “зародышей” должны служить элементы структуры минимального раз-

мера и содержащие внутри себя межмолекулярные пустоты. Минимальное число молекул в соответствующем структурном элементе равно 17. Оно получается в результате суммирования пяти молекул, составляющих пентамер Вальрафена [51, 52], и 12 молекул, связанных с четырьмя молекулами пентамера. Предполагая, что средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы составляет  $kT$  ( $RT$  в расчете на моль), получают значение нижнего предела энергии  $17RT$ , которая должна сосредоточиться флуктуационно (одномоментно) на таком зародыше. Затем должен произойти одномоментный распад “зародыша”, при котором все 17 молекул воды должны, получив соответствующий импульс, разойтись в разные стороны и освободить объем  $V_{\text{п}} = 0.09$  л/моль, необходимый для размещения молекулы бензола. Используя для оценки формулу  $p_{\text{п}}V_{\text{п}} = 17RT$ , получают  $p_{\text{п}} = 17RT/0.09 = 4618$  атм. Реальная величина отрицательного давления должна быть больше, так как образование каверны требует еще разрыва нескольких Н-связей.

В противоположность механизму флуктуационной кавитации в работах [36, 37] предложен физически более адекватный механизм растворения, включающий в себя акты последовательного присоединения молекул воды к НМ. При этом существенно, что процесс гидратации осуществляется в слое воды, непосредственно прилегающем к межфазной поверхности “вода – неполярная среда”. В работах [36, 37] процесс растворения анализировали на примерах кристаллических веществ – антрацена и тетрацена. Между тем и при описании растворения газообразных и парообразных гидрофобных соединений тоже нельзя пренебрегать ролью процессов, протекающих в поверхностном слое воды, так как переход гидрофобных молекул в объемную водную фазу включает неизбежные стадии их обмена между газовой фазой, водной поверхностью и объемом жидкой фазы.

В связи с тем, что термодинамическое исследование должно учитывать полный набор участвующих в равновесии структур, возникает вопрос о том, какова физическая сущность феноменологического уравнения Оствальда, используемого в литературе для количественного описания распределения гидрофобных молекул между газообразной фазой и жидким раствором.

Растворение начинается с обратимой адсорбции гидрофобных молекул, включающей стадии их концентрирования на поверхности воды (поверхность разрыва фаз) и десорбции в газовую фазу. Соответствующее равновесие устанавливается быстро и характеризуется законом Генри [33]  $a^s = K_{\text{H}}p_{\text{ар}}$ , где  $a^s$  – равновесная концентрация неполярных (ар) молекул (А) на поверхности воды,  $p_{\text{ар}}$  – давление пара молекул А,  $K_{\text{H}}$  – адсорбционная кон-

станта Генри (она имеет обратную размерность относительно абсорбционной константы Генри, используемой для описания равновесия между газообразной и объемной жидкой фазами).

Быстрые акты адсорбции и десорбции сопровождаются значительно более медленными актами внедрения молекул А в приповерхностный слой воды (толщина слоя – несколько молекул [33]), причем здесь равновесие устанавливается при относительно быстром вытеснении внедрившихся молекул А обратно на поверхность разрыва фаз:

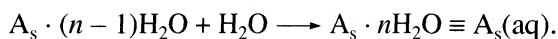
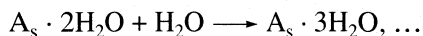
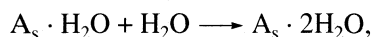
$A_s \rightarrow A_s$  (внедрение, константа скорости  $sk_1$ , здесь  $s$  – площадь занятой поверхности),  $A_s \leftarrow A_s$  (вытеснение, константа скорости  $sk_{-1}$ ).

Выражение равновесной концентрации молекул А в приповерхностном слое воды имеет вид

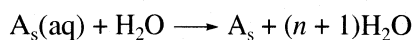
$$a_s = (k_1/k_{-1})a^s = (k_1/k_{-1})K_h p_{ap} = K_1 K_h p_{ap},$$

где  $K_1$  – константа равновесия для гидрофобных молекул, внедрившихся в приповерхностный водный слой.

Непосредственная гидратация молекул А протекает значительно медленнее, не нарушая записанного выше условия равновесия, так как лимитируется скоростью первого акта взаимодействия с молекулой воды:  $A_s + H_2O \rightarrow A_s \cdot H_2O$  (константа скорости  $k_2$ ,  $k_2 a_s [H_2O] \ll k_{-1} a_s$ ). Вслед за этим первым актом осуществляются более быстрые акты последовательного присоединения молекул воды с образованием аквакапсулы:



Образовавшийся таким путем агрегат  $A_s(aq)$  затем преимущественно распадается обратимо с выбросом молекулы А при соударениях с термически достаточно активированными молекулами воды



(константа скорости  $k_{-2}$ ),

что обеспечивает равновесную концентрацию гидратированных агрегатов в приповерхностном водном слое

$$a_{s,aq} = (k_2/k_{-2})a_s = (k_2 k_1 / k_{-2} k_{-1}) K_h p_{ap} = K_2 K_1 K_h p_{ap}.$$

Кроме того, агрегаты  $A_s(aq)$  значительно медленнее диффундируют в объемную водную фазу



здесь  $k_{dif}^v$  – константа скорости диффузии в объемную воду,  $s$  – площадь поверхности, покрытой агрегатами  $A_s(aq)$  на границе вода–пар.

Заполнение объемной фазы воды агрегатами  $A(aq)$  сопровождается их обратной диффузией из объема до поверхностей раздела между водой и

стенками сосуда и газообразной фазой с общей площадью поверхности  $S_l$   $A(aq) \rightarrow A_s(aq)$  (константа скорости диффузии из объема  $k_{dif}^{(-v)}$ ). В состоянии равновесия скорости диффузии частиц  $A_s(aq)$  в объемную фазу и обратной диффузии частиц  $A(aq)$  на суммарную поверхность раздела равны, при этом выполняются соотношения

$$k_{dif}^v s a_{s,aq} = k_{dif}^{(-v)} S_l a_{aq} < k_{-2} a_{s,aq},$$

обеспечивающие равновесную концентрацию (растворимость) молекул А в объемной водной фазе

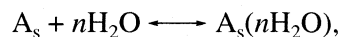
$$a_{aq} = (s/S_l) a_{s,aq} = s k_{dif}^v k_2 k_1 K_h p_{ap} / S_l k_{dif}^{(-v)} k_{-2} k_{-1} = (5) \\ = (s/S_l) K_{dif} K_2 K_1 K_h p_{ap},$$

здесь константа  $K_h$  имеет размерность моль/(л атм).

Выражение (5) можно использовать для детализации коэффициента Оствальда. Пренебрегая в целях упрощения термическим расширением воды, запишем  $K_{Ost} = \rho^l / \rho^g = a_{aq} / c$ , здесь  $a_{aq}$  и  $c$  – мольно-объемные концентрации молекул А в жидкой и газообразной фазах. Предполагая, кроме того, применимость уравнения состояния идеального газа ( $p_{ap} = cRT$ ), получим  $K_{Ost} = a_{aq} RT / p_{ap}$  и, с учетом уравнения (5)

$$K_{Ost} = s k_{dif}^v k_2 k_1 K_h RT / S_l k_{dif}^{(-v)} k_{-2} k_{-1} = (6) \\ = (s/S_l) K_{dif} K_2 K_1 K_h RT,$$

здесь у множителя  $RT$  размерность л атм/моль, константа  $K_2 = k_2/k_{-2} = (a_{s,aq}/a_s) < 1$  представляет собой одновременно отношение вероятности инициирования гидратации к вероятности распада агрегатов  $A(aq)$ , т.е. является кинетической характеристикой цепного процесса присоединения молекул воды к гидрофобной молекуле. Константа  $K_2$  связана с термодинамической константой равновесия  $K_2'$  простым соотношением. Последнее можно выразить исходя из стехиометрии равновесия гидратации



в соответствии с которым  $K_2' = K_2/[H_2O]^n$ . Как известно, зависимость константы  $K_{Ost}$  от температуры используют для вычисления характеристик, приписываемых термодинамическому равновесию взаимодействия гидрофобных молекул с флуктуационно возникающими в воде пустотными кавернами [11, 15–29]. Между тем из выражения (6) следует, что температурная зависимость  $K_{Ost}(T)$  определяется стадиями, протекающими в зоне раздела жидкой и газообразной фаз.

Входящее в уравнение (6) произведение констант можно представить в термодинамическом виде

$$\begin{aligned}
 K_{\text{dif}}K_2K_1K_h &= \exp(-\Delta G_{\text{ef}}/RT) = \\
 &= \exp(-[\Delta G_{\text{dif}} + \Delta G_2 + \Delta G_1 + \Delta G_h]/RT) = \\
 &= \exp([\Delta S_{\text{dif}} + \Delta S_2 + \Delta S_1 + \Delta S_h]/R) \times \\
 &\times \exp(-[\Delta H_{\text{dif}} + \Delta H_2 + \Delta H_1 + \Delta H_h]/RT) = \\
 &= \exp(\Delta S_{\text{ef}}/R)\exp(-\Delta H_{\text{ef}}/RT).
 \end{aligned} \quad (7)$$

В уравнении (7) стандартное значение величины  $\Delta G_h = \Delta H_h - T\Delta S_h$ , характеризующее адсорбционное концентрирование молекул А на поверхности разрыва фаз, включает в себя отрицательные по знаку энтальпийный и энтропийный факторы ( $\Delta H_h < 0$ ,  $\Delta S_h < 0$ ) и по физической сущности тоже должно быть отрицательным [33].

Следует отметить, что энергия  $\Delta G_1$  характеризует приповерхностный структурный слой: внедрившиеся в него молекулы А преимущественно вытесняются назад, на межфазную поверхность разрыва. Проникновение внутрь этого барьера связано с энергетическим притяжением молекул А и молекул воды главным образом за счет дисперсионных взаимодействий, что эквивалентно  $\Delta H_1 < 0$ .

Учитывая, что при достаточно низком давлении газа над водой (состояние идеального газа) молекулы А, адсорбирующиеся на поверхности, не взаимодействуют друг с другом, можно принять условие  $a^s = a_s$ , согласно которому рассчитанная на единицу объема поверхностного слоя концентрация гидрофобных молекул над и под поверхностью разрыва одна и та же. В соответствии с этим, имеем  $K_1 = 1$ ,  $\Delta G_1 = (\Delta H_1 - T\Delta S_1) = 0$  и  $-\Delta H_1 = -T\Delta S_1$ , т.е.  $\Delta S_1 < 0$ .

Величина  $\Delta G_2$  определяется соотношением  $K_2 = (k_2/k_{-2})$ , согласно которому,  $\Delta H_2 = (E_2 - E_{-2}) < 0$  (разность энергий активации соответствующих стадий), так как по физическому смыслу энергия активации присоединения молекулы воды к молекуле А должна быть меньше, чем для разрушения агрегата А(аг) при атаке молекулой воды ( $E_{-2} > E_2$ ).

Знак  $\Delta S_2$  определяется предэкспоненциальным множителем в константе  $K_2$ , который равен  $k_2^0/k_{-2}^0 = \exp([\Delta s_2 - \Delta s_{-2}]/R) = \exp(\Delta S_2/R)$ . Здесь разность энтропийных характеристик кинетических стадий ( $\Delta s_2 - \Delta s_{-2} = \Delta S_2 < 0$ , так как по физическому смыслу присоединение молекул воды к молекуле А снижает энтропию системы ( $\Delta s_2 < 0$ ), а распад аквакапсулы увеличивает энтропию ( $\Delta s_{-2} > 0$ ).

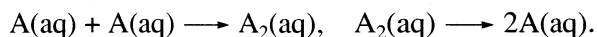
Свойства величины  $\Delta G_2$  должны удовлетворять условию равновесия (4):  $\Delta G_2 = \Delta G_{\text{HM(aq)}} = (\Delta H_2 - T\Delta S_2) = 0$ . В соответствии с этим, энтальпийный и энтропийный слагаемые должны быть равны и отрицательными по знаку:  $\Delta H_2 = T\Delta S_2 < 0$ .

Величина  $\Delta G_{\text{dif}}$  определяется соотношением:  $K_{\text{dif}} = k_{\text{dif}}^v/k_{\text{dif}}^{(-v)} = \exp(-\Delta G_{\text{dif}}/RT) = \exp(\Delta S_{\text{dif}}/R) \times \exp(-\Delta H_{\text{dif}}/RT)$ . Предполагая, что энергии акти-

вации диффузии акваагрегатов в прямом и обратном направлениях одинаковы, получают  $\Delta H_{\text{dif}} = E_{\text{dif}}^v - E_{\text{dif}}^{(-v)} = 0$  и  $\exp(-\Delta H_{\text{dif}}/RT) = 1$ . При этом  $\Delta S_{\text{dif}} = \Delta s_{\text{dif}}^v - \Delta s_{\text{dif}}^{(-v)} > 0$ , так как диффузия акваагрегатов в объемную водную фазу (растворение в объеме) происходит только вследствие роста энтропии объемной фазы:  $\Delta s_{\text{dif}}^v > 0$ , а обратная самодиффузия из объема на поверхность идет с потерей энтропии  $\Delta s_{\text{dif}}^{(-v)} < 0$ .

Согласно данному общему описанию, эффективный энтальпийный фактор представляет собой сумму отрицательных слагаемых:  $\Delta H_{\text{ef}} < 0$ . Что касается эффективного энтропийного фактора, то в нем слагаемые  $\Delta S_h$ ,  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  имеют отрицательные знаки притом, что  $\Delta S_{\text{dif}} > 0$ . Положительный знак диффузионного энтропийного показателя обеспечивает насыщение объемной воды гидрофобными молекулами. При этом, если бы в системе отсутствовали специфические препятствия, диффузионный поток молекул А в объем не отличался бы от характерного для гидрофобных жидкостей. Вместе с тем такие препятствия у воды существуют, и в их качестве выступают межфазная поверхность разрыва и прилегающий к ней поверхностный водный слой. Наличие этих препятствий имеет термодинамическое выражение  $|\Delta S_h| + |\Delta S_1| + |\Delta S_2| > \Delta S_{\text{dif}}$ , в связи с которым имеем  $\Delta S_{\text{ef}} < 0$ .

Таким образом, вычисляемые на основании уравнения Оствальда термодинамические характеристики, которые в литературе приписывают структурированию воды вокруг гидрофобных молекул в кавитационно возникающих пустотных кавернах, следует соотносить с процессами в зонах, сопряженных с водной поверхностью. Рассмотренную модель растворения гидрофобных молекул в воде следует дополнить обратимыми актами образования и распада гидратированных кластеров – димеров в объемной фазе воды:



При низкой концентрации частиц А(аг) скорость диссоциации димеров, как правило, превышает скорость образования димеров. Такая ситуация характерна для процесса самопроизвольного растворения кристаллов антрацена [35, 36]. Между тем, димеры  $A_2(\text{aq})$  все же имеют определенное время жизни, и, образуясь при достаточно высокой концентрации гидрофобных молекул, способны присоединять мономерные частицы А(аг) с образованием тримеров, которые включаются в процесс дальнейшей агрегации. Такая ситуация наблюдается, например, при смешении с водой спиртовых растворов антрацена, а также при растворении в нагретой воде кристаллического тетрацена [36].

Свойства воды претерпевают существенные изменения при повышении температуры. Эти изменения, естественно, отражающиеся на величинах констант  $K_h$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , а также связанных с ними энтальпийных и энтропийных характеристиках, не раскрыты в явном виде в уравнениях (5), (6). Между тем, они проявляются в виде нарушения прямолинейности графиков, построенных в полулогарифмических координатах ( $\ln a_{aq}$ ,  $1000/T$ ) анаморфозы уравнения (5), которое при условии постоянного давления имеет вид

$$a_{aq} = K_{ef} = \text{const} \times \exp(-\Delta H_{ef}/RT).$$

На рис. 6 приведены соответствующие графики, построенные с использованием экспериментальных данных [53] ( $p_{ap} = 1$  атм, концентрации выражены в мольных долях, температурный интервал 0–75°C) для ксенона, аргона и этана. Согласно этим графикам, средние значения  $\Delta H_{ef}$  в интервале 0–30°C равны соответственно –19944, –15300 и –24000 Дж/моль, но уменьшаются по абсолютной величине при переходе к более высоким температурам. Проводя усреднение по всему интервалу (0–75°C), можно получить приводимые в работе [20] (25 °C) для Xe и Ar значения: –16800 и –9600 Дж/моль. Однако, как видно из рис. 6, они соответствуют лишь упрощенному выражению (5). (Некоторые более точные эмпирические формулы, характеризующие растворимость неполярных веществ в воде даны в [53].)

В интервале 373–400 К параметр  $\Delta H_{ef}$  систем Xe – вода, Ar – вода становится равным нулю, в интервале 400–600 К знак  $\Delta H_{ef}$  в обоих случаях изменяется на положительный. Одновременно с этим растворимость данных газов в воде увеличивается [52].

Отклонение от упрощенной формулы (5) можно связать с несколькими причинами:

1) снижением поверхностного натяжения воды при повышении температуры (вплоть до нулевого значения при  $T_{кр}$ ), что сопровождается ростом проницаемости поверхностного слоя для гидрофобных молекул;

2) увеличением степени диссоциации водородных связей;

3) превращением супрамолекулярных акваагрегатов, содержащих индивидуальные гидрофобные молекулы, в супрамолекулярные акваагрегаты с кластерами гидрофобных молекул;

4) увеличением структурно-термодинамического сходства воды с олеофильной жидкостью по мере приближения к критической точке фазового равновесия.

Следует еще раз отметить, что структурная организация аквакапсул с инкапсулированными неароматическими молекулами может отличаться от характерной для аквакапсул с ароматическими молекулами. Вместе с тем результаты компьютерно-

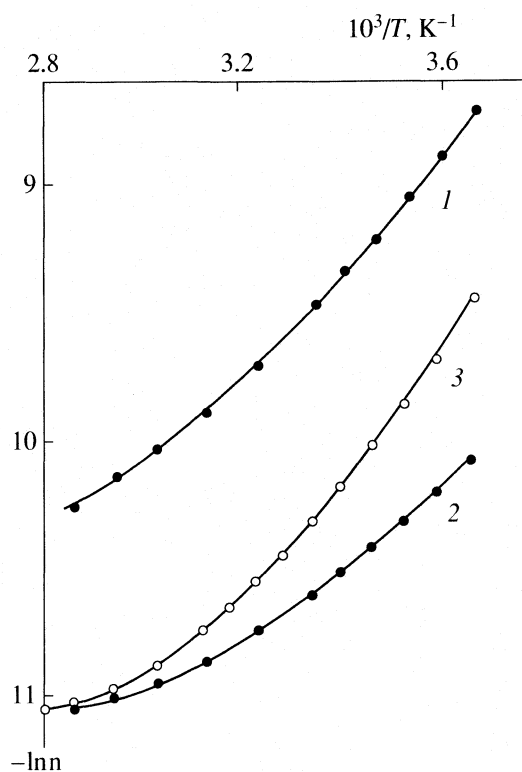


Рис. 6. Влияние температуры на растворимость ксенона (1), аргона (2) и этана (3) в воде,  $n$  – мольные доли. При построении графиков использованы данные [53].

го ММ2-моделирования и наличие общих структурно-термодинамических закономерностей гидратации свидетельствуют об адекватности рассмотренной структурно-термодинамической модели не только для ароматических, но и других гидрофобных веществ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель гидратации молекул гидрофобных соединений в воде позволяет объяснить природу разнообразных гидрофобных взаимодействий. Гидрофобные взаимодействия возникают вследствие того, что образующиеся в воде агрегаты  $A(aq)$  фактически представляют собой динамически равновесные супрамолекулярные частицы, которые образуются под влиянием неаддитивных автокоррелированных дисперсионных взаимодействий.

Суммарная поверхность таких частиц стремится снизиться различными путями. Один из таких путей – агрегация в более крупные частицы, например, коллоидные кристаллы и мицеллы из поверхностно-активных веществ. Другой путь – сольбилизация малорастворимых гидрофобных соединений в водных растворах водорастворимых полимеров [37]. К ним также относится и вытеснение гидрофобных молекул на межфазную поверхность, где такие молекулы получают воз-

возможность вступать в процессы агрегации, испарения или экстракции нерастворимыми в воде жидкостями и полимерами [42].

Существенно, что при термодинамическом исследовании гетерофазного равновесия с участием воды необходимо учитывать роль всех фаз и компонентов, а также все кинетические стадии, не ограничиваясь формализмом простого гетерогенного равновесия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank H.S., Evans M.W. // J. Phys. Chem. 1945. V. 13. № 11. P. 507.
2. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура. Коллоидные поверхностноактивные вещества. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1966. С. 51.
3. Вольнская А.В., Измайлова В.Н., Пчелин В.А., Ямпольская Г.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 11. № 11А. С. 2509.
4. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 587.
5. Эдсолл Дж. Вода в полимерах / Ред. С. Роулэнд. М.: Мир, 1984. С. 81.
6. Kauzmann W. // Adv. Protein Chem. 1959. V. 14. P. 1.
7. Lum K., Chandler D., Weeks J.D. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 22. P. 4570.
8. Huang D.M., Gessler Ph.L., Chandler D. // Ibid. 2001. V. 105. № 28. P. 6704.
9. Chandler D. // Nature. 2002. V. 417. № 6888. P. 491.
10. Chandler D. // Ibid. 2005. V. 437. № 7059. P. 640.
11. Paschek D. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 14. P. 6674.
12. Маркина З.Н., Костова Н.З., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 1. С. 141.
13. Маркина З.Н. Успехи коллоидной химии / Под ред. Г.И. Фукса. М.: Наука, 1973. С. 239.
14. Тэнфорд Ч. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. С. 88.
15. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. СПб.: Химия, 1992.
16. Tanford Ch. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley, 1973.
17. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
18. Silverstein K.A.T., Haymet A.D.G., Dill K.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 33. P. 8037.
19. Southall N.T., Dill K.A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 6. P. 1326.
20. Graziano G. // Ibid. 2001. V. 105. № 10. P. 2079.
21. Graziano G., Lee B. // Ibid. 2005. V. 109. № 16. P. 8103.
22. Imai T., Hirata F. // J. Chem Phys. 2005. V. 122. № 9. P. 4509.
23. Graziano G. // Ibid. 2005. V. 122. № 16. P. 7103.
24. Imai T., Hirata F. // Ibid. 2005. V. 123. № 16. P. 7104.
25. Graziano G. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1998. V. 94. № 22. P. 3345.
26. Chalikian T.V. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 50. P. 12566.
27. Soda R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 121. № 8. P. 8676.
28. Rajaman S., Truskett Th. M., Garde Sh. // Proc. Natl. Acad. Sci. (USA). 2005. V. 102. № 27. P. 9475.
29. Ben-Amotz D. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 18. P. 4504.
30. Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С.1957.
31. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998.
32. Курс физической химии. Т. 1 / Ред. Я.И. Герасимов. М.: Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., 1963. С. 436.
33. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982.
34. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., 1962. С. 388.
35. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 583.
36. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Еришов Ю.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 460.
37. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Еришов Ю.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 6. С. 967.
38. Линтэй В. Современная квантовая химия. Т. 1 / Ред. О. Синаноглу. М.: Мир, 1968. С. 274.
39. Hyper Chem. Computational Chemistry. Hypercube Inc., 1996.
40. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 149.
41. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков. М.: Мир, 1965. С. 204.
42. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
43. Mikheev Yu.A., Zaikov G.E. The Concept of Micellar-Sponge Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Utrecht-Boston: VSP, Brill Academic Publishers, 2004.
44. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 166.
45. Ar'ev I.A., Lebovka N.I. // arXiv.org Physics e-Print archive cond-mat/0306385 (2003).
46. Baez L.A., Clancy P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 22. P. 9744.
47. Егоров А.В., Комолкин А.В., Чижик В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1817.
48. Baez L.A., Clancy P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 101. № 11. P. 9837.
49. Kumar P., Franzese G., Buldyrev S.V., Stanley H.E. // Phys. Rev. E73. № 4. P. 1505.
50. Пирсол И. Кавитация. М.: Мир, 1975.
51. Walrafen G.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 11. P. 3249.
52. Ludwig R., Paschek D. // Chem. Unserer Zeit. 2005. B. 39. S. 164.
53. Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J. // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 2. P. 219.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

### СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИХЛОРИДОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2007 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области  
E-mail: chad@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Описаны результаты расчета по II и III законам термодинамики энтальпий сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$  из давлений насыщенного пара над трихлоридами 4f-элементов с использованием предложенных нами термодинамических функций конденсированного и газообразного состояний. Совокупность  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$  проанализирована с целью определения наиболее достоверных их значений. Определенные на их основе энтальпии атомизации сопоставлены с аналогичными данными, рассчитанными из измерения констант равновесия газофазных реакций с участием рассматриваемых соединений, а также с энтальпиями атомизации, найденными из известных значений потенциалов появления AP(Ln<sup>+</sup>/LnCl<sub>3</sub>). Получен ряд рекомендуемых значений  $\Delta_{\text{at}}H^0(298)$  для всех трихлоридов 4f-элементов.

Систематизированные сведения о значениях энтальпий сублимации при стандартной температуре для большинства трихлоридов 4f-элементов имеются в двух обзорах – Майерса и Грэйвс [1] и Ковача и Конингса [2]. В [1] отсутствуют результаты для PmCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub> и YbCl<sub>3</sub>, а в [2] – для PmCl<sub>3</sub> и SmCl<sub>3</sub>. Опубликованные с разрывом в 25 лет эти работы содержат данные, которые в пределах заявленных погрешностей согласуются для LaCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub> и NdCl<sub>3</sub>, в то же время резко различаются, начиная с GdCl<sub>3</sub>. В ряду GdCl<sub>3</sub>, ..., LuCl<sub>3</sub> разность  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$  для одноименных соединений колеблется от ~6 до ~45 кДж/моль. Причем для всех трихлоридов энтальпия сублимации по данным [2] ниже соответствующего значения из [1].

Казалось бы, такие разногласия могут быть вызваны существенно меньшим объемом экспериментальных данных по измерению давления насыщенного пара, а также оценочными значениями термодинамических функций конденсированного состояния, использованными Майерсом и Грэйвс [1] в их анализах. Но напомним, что в [3] нами внесены достаточно заметные коррективы в термодинамические функции газообразного состояния из [4], применявшиеся в расчетах [1], а в [5] высказаны обоснованные, на наш взгляд, сомнения в достоверности выбранных в [2] исходных теплофизических параметров, необходимых для расчета уже термодинамических функций конденсированного состояния. Действительно, значения приведенной энергии Гиббса в [4], как правило, занижены на 5–6 Дж/(К моль), а в [2] рекомендуются сильно завышенные значения  $S^0(298)$  для кристаллического состояния ряда трихлоридов 4f-элементов.

Таким образом, имеются веские основания для того, чтобы вновь осуществить систематизированный анализ энтальпий сублимации трихлоридов 4f-элементов, преследуя при этом решение двух задач. Во-первых, уточнить значения  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$  всего ряда рассматриваемых соединений, включая и те, для которых отсутствуют данные в [1, 2]. Во-вторых, и это – главное, в анализе согласованности значений  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$ , III закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$ , II закон), а также близости этих величин, найденных из давлений насыщенного пара над твердыми и жидкими образцами, оценить пригодность к расчету равновесий термодинамических функций газообразного [3] и конденсированного [5] состояний. Здесь и далее  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$ , III закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$ , II закон) обозначаются энтальпии сублимации при стандартных условиях, рассчитанные по III и II законам термодинамики.

Дополнительным доказательством при решении этих задач может служить сопоставление результатов исследования процессов сублимации (испарения) индивидуальных соединений с данными, полученными из измерения констант равновесия газофазных реакций в системах Ln + MCl<sub>2</sub> (M = Ba, Eu) [6, 7] и потенциалов появления AP(Ln<sup>+</sup>/LnCl<sub>3</sub>) [8–11]. Это удобно делать путем сравнения единого параметра для рассматриваемых соединений. Недавно такая возможность уже рассматривалась нами на примерах хлоридов лантана [12], самария [13], европия [14, 15] и иттербия [16], где анализировалась сходимость значений энтальпии атомизации  $\Delta_{\text{at}}H^0(298)$ . Но следует отметить, что расчет надежных значений  $\Delta_{\text{at}}H^0(298)$  из  $\Delta_{\text{sub}}H^0(298)$  возможен при наличии выверенных данных об энтальпиях образования кристаллических трихлоридов 4f-элементов  $\Delta_fH^0$  (LnCl<sub>3</sub>, кр,

**Таблица 1.** Энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298)$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)$ , кДж/моль

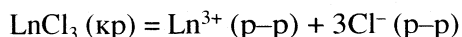
Ln	$-\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)$ [25]	$-\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298)$			$\delta[\Delta_f H^\circ(298)]$
		[23]	[17]	Расчет	
La	707.6 ± 2.5	1071.1	1071.6 ± 1.5	1071.6 ± 1.5	0
Ce	702.4 ± 2.0	1053.5	1059.7 ± 1.5	1060.1 ± 1.5	0.4
Pr	705.7 ± 2.0	1056.9	1058.6 ± 1.5	1057.5 ± 1.5	-1.1
Nd	694.8 ± 2.0	1041.8	1040.9 ± 1.0	1041.1 ± 1.0	0.2
Pm	693 ± 10	–	1030 ± 10	1033.7 ± 10	3.7
Sm	690.0 ± 2.0	1025.9	1025.3 ± 2.0	1025.3 ± 2.0	0
Eu	605.4 ± 4.0	936.0	935.4 ± 3.0	935.4 ± 3.0	0
Gd	698.4 ± 2.0	1008.0	1018.2 ± 1.5	1023.3 ± 1.5	5.1
Tb	699.8 ± 4.0	997.0	1010.6 ± 3.0	1010.6 ± 3.0	0
Dy	700.2 ± 3.0	989.9	993.1 ± 3.0	992.4 ± 3.0	-0.7
Ho	707.7 ± 3.0	1005.4	997.7 ± 2.5	997.5 ± 2.5	-0.2
Er	708.2 ± 3.0	994.5	994.4 ± 2.0	995.5 ± 2.0	1.1
Tm	711.1 ± 3.0	986.6	996.3 ± 2.5	996.2 ± 2.5	-0.1
Yb	676.3 ± 3.0	959.8	959.5 ± 3.0	959.2 ± 3.0	-0.3
Lu	703.3 ± 3.0	–	987.1 ± 2.5	984.2 ± 2.5	-2.9

298). В связи с этим потребовался дополнительный уточняющий анализ соответствующих значений, рекомендованных Кордфунке и Конингсом [17].

**Энтальпии образования кристаллов.** Систематизация экспериментальных значений энтальпий образования трихлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) выполнялась ранее несколько раз [17–22]. Последней работой в этом ряду исследований является подборка наиболее надежных значений  $\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298)$  среди имеющихся экспериментальных данных, выполненная Кордфунке и Конингсом [17]. Как следует из табл. 1, рекомендованные в [17] значения отличаются от ранее принятых данных [23]. В ряде случаев эти разногласия достигают 10 кДж/моль.

В течение долгого периода (начиная с 1950-х гг.) изучения свойств рассматриваемых соединений предпринимались усилия по выявлению закономерностей изменения  $\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298)$  с целью оправданной оценки недостающих характеристик (это касается, в первую очередь,  $\text{PmCl}_3$ ). Как следует из результатов [17], по-видимому, наиболее достоверная оценка может быть выполнена по методу, предложенному Морссом [21]. Суть этого метода заключается в следующем.

В связи с тем, что теплота образования ионов в водной среде определяется согласно реакции:



соотношением  $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298) = \Delta_f H^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{р-р}, 298)$  через теплоту реакции растворения  $\text{LnCl}_3$ ,  $\Delta_f H^\circ(298)$ , теп-

лоту образования кристаллического  $\text{LnCl}_3$ , а также энтальпию образования в водной среде иона  $\text{Cl}^-$ , Морссом было отмечено [21], что разность энтальпий образования  $[\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298) - \Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)]$  определяется энтальпией приведенной выше реакции растворения, которая, в свою очередь, зависит от параметров кристаллической решетки  $\text{LnCl}_3$ . Кордфунке и Конингс [17] в своем анализе в качестве характерного структурного параметра выбрали кристаллические радиусы [24] катионов  $\text{Ln}^{3+}$  с координационным числом (КЧ), равным 6.

Несмотря на указанные в [5] различия в кристаллических решетках среди трихлоридов 4f-элементов, тем не менее, подход, использованный в [17], является обоснованным. Это вытекает из данных [24], доказывающих, что кристаллические радиусы  $\text{Ln}^{3+}$  с разными координационными числами изменяются симбатно в ряду 4f-элементов. Этот метод тем более привлекателен, что имеется систематизированная подборка энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)$  [25]. Но проведенный нами повторный анализ энтальпий образования трихлоридов РЗЭ привел к необходимости ввода некоторых поправок в их значения.

Мы воспроизвели зависимость разности  $[\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298) - \Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)]$ , взятых на основании данных [17, 25] от кристаллического радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  (КЧ = 6), с тем лишь только отличием, что использовались уже описанные полиномом второго порядка значения радиусов из [24]. Этот полином имеет следующий вид  $r = 1.04792 - 0.01628n + 2.45155 \times 10^{-4}n^2$  (где  $n = 1-15$

в ряду  $\text{La}^{3+}, \dots, \text{Lu}^{3+}$ ). Необходимость использования сглаженных значений обсуждалась нами в [26] при выборе энтальпий образования кристаллических дихлоридов 4f-элементов.

Если построить зависимость уже от сглаженных значений кристаллического радиуса (рис. 1), то значения  $\delta[\Delta_f H^\circ(298)] = [\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298) - \Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)]$  более точно укладываются на две прямые, чем в [17].

После расчета значений энтальпий образования трихлоридов РЗЭ, лежащих на этих двух прямых, выяснилось, что разница  $\delta[\Delta_f H^\circ(298)]$  с данными [17] составляет 0–1.1 кДж/моль (табл. 1). Если считать, что рис. 1 более точно отражает зависимость этого параметра для трихлоридов РЗЭ от кристаллического радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ , то следует внести ряд корректировок в результаты [17]. Во-первых, уточнить оценку энтальпии образования  $\text{PmCl}_3$  ( $-1033.7 \pm 10$  кДж/моль), во-вторых, рекомендовать в качестве более надежного значения для  $\Delta_f H^\circ(\text{LuCl}_3, \text{кр}, 298)$  величину  $-984.2 \pm 2.5$  кДж/моль, которая стала практически совпадать с результатом Мерли и др. [27] ( $-984.9 \pm 2.5$  кДж/моль). И, наконец, в третьих, пересмотреть результат для  $\text{GdCl}_3$ . Вместо значения  $-1018.2 \pm 1.5$  кДж/моль рекомендовать величину  $-1023.3 \pm 1.5$  кДж/моль, так как это соединение имеет такую же кристаллическую решетку, как и все трихлориды от лантана до европия.

Построение аналогичных зависимостей для  $\text{LnBr}_3$  и  $\text{LnI}_3$  по данным [17] и для  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [28, 29] также позволяет более отчетливо идентифицировать наличие отличающихся кристаллических решеток в пределах ряда однотипных соединений.

**Расчет энтальпий сублимации.** Значения энтальпии сублимации при стандартных условиях рассчитывали по II и III законам термодинамики из экспериментально измеренных давлений насыщенного пара [12–16, 30–79] с привлечением термодинамических функций [3, 5]. Полученные данные сведены в табл. 2, 3. Там же для сравнения приведены рекомендуемые значения энтальпии сублимации по результатам [1, 2]. Для расчета энтальпии сублимации по II закону значение  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T)$  определяли из тангенса угла наклона полулогарифмической анаморфозы, при этом значение  $T$  выбирали равным средней температуре интервала измерений.

Как следует из данных табл. 2, проведенные расчеты обеспечили удовлетворительную сходимость значений  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{II закон})$ . Для 14-ти из 15-ти рассматриваемых трихлоридов (исключая  $\text{PmCl}_3$ ) имеется 100 результатов измерения давления насыщенного пара, из которых рассчитаны одновременно энтальпии сублимации и по второму и по третьему законам. Из этих 100 результатов 39 представлено для измерений давления над твердыми образцами и 74 – над жидкими.

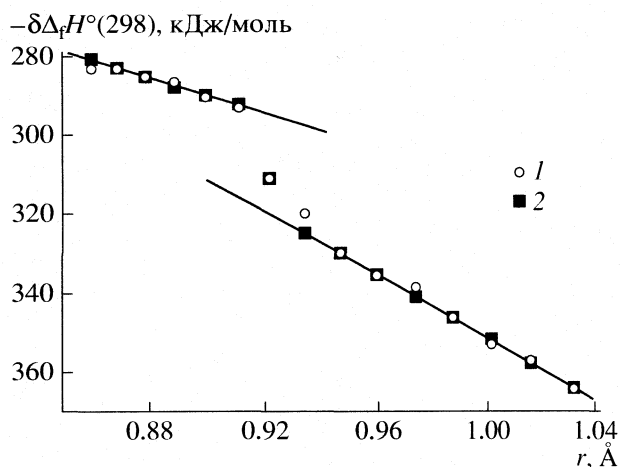


Рис. 1. Зависимости разности энтальпий образования  $\delta\Delta_f H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_3, \text{кр}, 298) - \Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{р-р}, 298)$  от кристаллического радиуса ионов  $\text{Ln}^{3+}$ : 1 – из данных [17, 25], 2 – откорректированные нами данные.

Расчет из данных изучения процесса сублимации трихлоридов 4f-элементов привел к разности, меньшей 2 кДж/моль, в четырех случаях ( $\text{LaCl}_3$  [43, 44] и  $\text{TmCl}_3$  [65, 76]). В шести случаях эта разность лежит в интервале 2–3 кДж/моль ( $\text{CeCl}_3$  [45, 47],  $\text{NdCl}_3$  [43, 53],  $\text{EuCl}_3$  [14, 15] и  $\text{TmCl}_3$  [77]). Еще в пяти – разность уже 3–5 кДж/моль ( $\text{CeCl}_3$  [43],  $\text{PrCl}_3$  [33, 50],  $\text{ErCl}_3$  [43] и  $\text{YbCl}_3$  [16]). Наконец, для девяти работ ( $\text{LaCl}_3$  [42],  $\text{PrCl}_3$  [47, 49],  $\text{NdCl}_3$  [54],  $\text{HoCl}_3$  [70],  $\text{ErCl}_3$  [75],  $\text{TmCl}_3$  [43] и  $\text{LuCl}_3$  [43, 79]) результаты укладываются в интервал 5–9 кДж/моль. Для остальных 15-ти ( $\text{LaCl}_3$  [31, 33],  $\text{CeCl}_3$  [33, 46],  $\text{NdCl}_3$  [47],  $\text{SmCl}_3$  [56, 59],  $\text{DyCl}_3$  [67, 68],  $\text{HoCl}_3$  [43, 71–72],  $\text{YbCl}_3$  [43, 68, 70, 78] и  $\text{LuCl}_3$  [70, 79]) – разность между значениями  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{II закон})$  попадает в интервал 9.7–55.6 кДж/моль.

При изучении процесса испарения значение разности, <2 кДж/моль наблюдается в девяти случаях ( $\text{LaCl}_3$  [39, 40, 45],  $\text{PrCl}_3$  [37],  $\text{NdCl}_3$  [41],  $\text{GdCl}_3$  [40],  $\text{TbCl}_3$  [61],  $\text{DyCl}_3$  [61], и  $\text{ErCl}_3$  [73, 74]). Разность в интервале 2–3 кДж/моль получена один раз ( $\text{PrCl}_3$  [50]). В 7-ми случаях разность попадает в интервал 3–5 кДж/моль ( $\text{PrCl}_3$  [40],  $\text{NdCl}_3$  [43],  $\text{GdCl}_3$  [39, 62, 63],  $\text{SmCl}_3$  [40] и  $\text{LuCl}_3$  [41]), а в 19-ти – в интервал 5–9 кДж/моль ( $\text{LaCl}_3$  [37],  $\text{PrCl}_3$  [48, 49],  $\text{CeCl}_3$  [37, 39, 40],  $\text{NdCl}_3$  [35–37, 39, 40],  $\text{SmCl}_3$  [13, 43, 46],  $\text{EuCl}_3$  [40],  $\text{GdCl}_3$  [43],  $\text{DyCl}_3$  [47, 69],  $\text{HoCl}_3$  [72],  $\text{ErCl}_3$  [39, 40]). Наконец, 38 значений разности  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{II закон})$  лежат в интервале 8.4–67.7 кДж/моль ( $\text{LaCl}_3$  [35, 36, 41, 42],  $\text{CeCl}_3$  [35, 36],  $\text{PrCl}_3$  [35, 36, 41, 47],  $\text{NdCl}_3$  [33, 47, 51–54],  $\text{SmCl}_3$  [59],  $\text{GdCl}_3$  [60, 61],  $\text{TbCl}_3$  [39, 40, 43, 63–65],  $\text{DyCl}_3$  [39, 40, 66–68],  $\text{HoCl}_3$  [39, 40, 70, 71],  $\text{TmCl}_3$  [39, 40],  $\text{YbCl}_3$  [40] и  $\text{LuCl}_3$  [39, 40]).

Таким образом, разность  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(298, \text{II закон})$  при изучении сублимации для 24-х из 40 измерений, а при изучении испаре-

Таблица 2. Энтальпии сублимации  $\text{LnCl}_3$  (кДж/моль)

$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , II закон		$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , III закон		Ссылка	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , II закон		$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , III закон		Ссылка
A	B	A	B		A	B	A	B	
La					Pr				
–	–	333.8	334.8	[30]	–	383.7	–	338.5	[41]
		335.4			–	325.7	–	332.3	[48]
311.9	–	331.9	–	[31]	336.3	333.2	329.3	327.8	[49]
–	–	–	337.5	[32]	331.8	278.5	326.7	327.6	[47]
324.3	–	344.7	–	[33]	320.2	320.7	324.8	318.1	[50]
–	–	–	325.6	[34]			Nd		
			324.1		–	–	314.3	311.9	[30]
			319.0				315.4		
–	404.5	–	344.5	[35]	–	–	–	326.3	[32]
–	410.3	–	342.6	[36]	–	309.4	–	328.0	[33]
–	335.7	–	341.0	[37]	–	–	–	321.0	[34]
330.6	–	–	–	[38]				319.5	
–	342.6	–	341.2	[39]				327.1	
–	342.9	–	341.8	[40]				331.0	
–	381.5	–	343.2	[41]				328.1	
348.0	350.4	340.3	339.6	[42]	–	333.4	–	326.5	[35–37]
338.1	–	339.0	–	[43]	–	322.6	–	327.7	[39]
338.4	–	339.2	–	[44]	–	321.4	–	327.9	[40]
–	340.1	–	340.4	[12]	–	331.3	–	320.7	[51]
					–	331.7	–	331.9	[41]
					–	440.1	–	376.1	[52]
		329.0	327.8	[30]	–	–	–	376.1	[52]
		330.1			328.9	344.1	326.8	329.9	[53]
–	–	–	333.3	[32]	300.6	314.6	324.2	325.9	[47]
316.1	–	335.6	–	[33]	311.0	313.8	313.2	309.7	[43]
–	–	–	324.1	[34]	318.7	300.1	313.6	309.4	[54]
			327.3						
			327.2		–	–	247.5	267.4	[55]
			328.9				256.8		
–	356.8	–	336.9	[35]	198.4	–	254.0	–	[56]
–	383.0	–	335.0	[36]	–	–	–	285.5	[34]
–	325.3	–	333.1	[37]				289.6	
–	340.7	–	333.1	[39]				303.0	
–	338.4	–	333.2	[40]				314.9	
334.5	–	331.9	–	[45]				317.3	
323.0	–	336.3	–	[46]	–	313.7	–	308.8	[40]
327.3	–	329.7	–	[47]	–	294.7	–	–	[57]
323.0	–	326.8	–	[43]	–	305.4	–	318.1	[58]
					–	300.2	–	306.5	[46]
–	–	322.5	320.6	[30]	302.8	289.6	315.0	318.8	[59]
		323.6			–	300.2	–	306.5	[43]
–	–	–	330.5	[32]	–	305.3	–	312.6	[13]
316.0	–	312.7	–	[33]					
–	–		319.5	[34]	–	–	–	295.5	[32]
			324.7		–	–	–	274.0	[34]
			327.2					277.7	
			326.8					284.7	
–	362.7	–	331.4	[35]				299.5	
–	284.3	–	321.6	[36]	–	307.5	–	299.9	[40]
–	330.8	–	329.1	[37]	278.0		275.0		[14, 15]
–	329.3	–	325.2	[40]					

Таблица 2. Окончание

$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , II закон		$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , III закон		Ссылка	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , II закон		$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ , III закон		Ссылка
A	B	A	B		A	B	A	B	
Gd					Ho				
–	–	–	298.3	[34]	271.7	231.4	303.8	296.8	[71]
			304.1		289.4	292.7	302.4	301.7	[72]
			305.8		292.8	–	302.5	–	[43]
			307.6				Er		
–	311.1	–	315.2	[39]	–	–	–	295.4	[32]
–	316.3	–	315.5	[40]	–	–	–	290.8	[34]
–	284.8	–	309.4	[60]				299.2	
–	326.0	–	315.5	[61]				312.0	
–	294.1	–	298.7	[62]				311.8	
–	317.8	–	313.5	[63]	–	301.3	–	302.4	[73, 74]
–	292.7	–	300.6	[43]	–	293.3	–	301.7	[39]
					–	293.5	–	302.1	[40]
Tb					Tm				
–	–	–	299.2	[32]	308.1	–	300.0	–	[75]
–	–	–	306.5	[34]	293.5	–	298.0	–	[43]
			303.5						
			317.5		–	–	–	295.7	[32]
			317.7		–	–	–	298.0	[34]
–	294.8	–	310.1	[39]				292.4	
–	294.2	–	310.2	[40]				300.6	
–	307.5	–	308.3	[61]				288.5	
–	291.6	–	316.2	[64]	–	284.7	–	302.8	[39]
–	287.7	–	314.8	[65]	–	288.0	–	302.5	[40]
–	290.9	–	302.7	[63]	294.2	–	295.3	–	[66]
–	291.3	–	316.0	[43]	293.9	–	294.7	–	[76]
					288.9	–	294.3	–	[43]
Dy					Yb				
–	–	–	290.2	[32]	304.2	–	301.5	–	[77]
–	–	–	282.0	[34]					
			285.4		–	–	–	297.5	[32]
			284.8		–	–	–	310.9	[34]
			287.8					311.5	
–	276.7	–	302.8	[39]				314.4	
–	287.0	–	302.9	[40]				316.6	
–	302.2	–	300.9	[61]	–	285.0	–	303.8	[40]
–	251.4	–	294.5	[66]	296.3	–	327.3	–	[68, 70, 78]
272.6	270.2	287.0	287.8	[67, 68, 70]	296.3	–	327.8	–	[43]
–	289.9	–	297.7	[69]	310.4	–	306.9	–	[16]
–	301.7	–	295.4	[47]					
–	–	290.6	289.6	[43]	–	–	–	301.5	[32]
Ho					Lu				
–	–	–	293.8	[32]	–	–	303.0	306.6	[34]
–	–	–	296.3	[34]	–	291.6	–	301.6	[39]
			298.2		–	284.9	–	303.6	[40]
			295.2		–	296.1	–	300.8	[41]
			274.3		279.4	–	305.8	–	[70]
–	291.1	–	303.4	[39]	283.9	–	292.6	–	[79]*
–	289.2	–	304.4	[40]	279.0	–	305.2	–	[79]**
312.3	287.3	304.2	304.4	[70]	284.5	–	292.9	–	[43]

Примечания: А – рассчитано из давлений насыщенного пара над  $\alpha$ -фазой; В – над расплавом. В [43] для Dy приведены коэффициенты полулогарифмической анаморфозы  $\text{DyCl}_3$  для температурного интервала 770–1009 К. Расчет по II закону не проводился, так как в этот интервал попадают значения давления насыщенного пара и для сублимации  $\alpha$ -полиморфа, и для испарения жидкого трихлорида диспрозия; \* – Из абсолютных значений давлений пара в [79]; \*\* – Из аналитического выражения зависимости давления пара в [79].

**Таблица 3.** Энтальпии сублимации (кДж/моль) LnCl<sub>3</sub> (рекомендуемые нами I и данные из [1, 2])

Ln	I	[1]	[2]
La	340.3	342.7 ± 12.6	336.7 ± 5.0
Ce	331.1	331.0 ± 12.6	330.3 ± 3.0
Pr	329.6	325.1 ± 12.6	329.2 ± 3.0
Nd	331.8	326.8 ± 12.6	324.5 ± 2.0
Pm	(332)		
Sm	315.0		
Eu	275.0		275 ± 10
Gd	313.5	309.2 ± 16.7	284.6 ± 6.0
Tb	308.3	303.8 ± 16.7	296.9 ± 3.0
Dy	300.9	318.8 ± 16.7	284.2 ± 4.0
Ho	303.3	319.7 ± 16.7	286.8 ± 4.0
Er	302.4	325.9 ± 16.7	285 ± 8
Tm	301.5	320.9 ± 16.7	276 ± 6
Yb	306.9		277 ± 6
Lu	305.8	319.2 ± 16.7	277 ± 6

ния – для 36-и из 74-х измерений лежит в пределах достаточно малой (не превышающей 9 кДж/моль) погрешности. В число выбранных 24-х и 36-и значений входят все исследованные трихлориды 4f-элементов. Следует отметить, что в число 60-и (24 + 36) выбранных результатов для некоторых трихлоридов (LaCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>, HoCl<sub>3</sub>, ErCl<sub>3</sub> и LuCl<sub>3</sub>) включены данные, полученные при изучении как процесса сублимации, так и испарения. Это представляет возможность анализа совокупности результатов табл. 2 с целью выбора наиболее надежных величин.

**LaCl<sub>3</sub>.** Среди имеющихся 16-ти исследований по данным пяти из них [12, 39, 40, 43, 44] наблюдается совпадение в пределах ~1 кДж/моль при расчете энтальпий сублимации по II и III законам и в пределах ~2 кДж/моль – по III закону из данных разных исследований. В качестве рекомендуемого выбрано среднее значение последних этих пяти результатов.

**CeCl<sub>3</sub>.** Имеющиеся 18 значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанных из 13-ти работ лежат в интервале 324.1–336.9 кДж/моль. Средняя величина этих значений (331.1 кДж/моль) практически совпадает со значениями [45, 47], которые одновременно характеризуются совпадающими в пределах ~2 кДж/моль значениями  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ . На основании этого в качестве рекомендуемого значения энтальпии сублимации принята вышеупомянутая средняя величина.

**PrCl<sub>3</sub>.** Разброс значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанных из 13-ти работ, довольно велик (312.7–338.5 кДж/моль). Среди этих данных выделяются очень близкие друг к другу результаты

изучения процесса испарения [37, 48] и рассчитанные из измерений насыщенного пара при сублимации PrCl<sub>3</sub> данные [49], которые к тому же характеризуются низким разбросом значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ . Среднее значение из данных [37, 48, 49] выбрано в качестве рекомендуемого для энтальпии сублимации.

**NdCl<sub>3</sub>.** Если не рассматривать, очевидно, некорректный результат [52], то среди остальных данных (21 значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ ) разброс лежит в интервале 309.7–331.9 кДж/моль. Но обращает на себя внимание хорошее согласие результатов [41], найденных по III закону, с данными [35–37, 51], рассчитанными по II закону. В связи с этим рекомендуемое значение энтальпии сублимации принято по данным [41], для которых разногласие  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  составляет всего 0.2 кДж/моль.

**PmCl<sub>3</sub>.** Учитывая закономерности изменения энтальпии сублимации в ряду рассмотренных LaCl<sub>3</sub>, ..., NdCl<sub>3</sub>, можно с достаточно высокой надежностью рекомендовать в качестве энтальпии сублимации PmCl<sub>3</sub> значение 332 ± 3 кДж/моль.

**SmCl<sub>3</sub>.** Среди значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  наблюдается достаточно большой разброс. Но, как правило, попарное сравнение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  показывает, что энтальпия сублимации, найденная по II закону, ниже рассчитанной по III закону. Такое соотношение должно быть характерно в условиях протекания побочных реакций разложения. Исключением из этого правила являются расчет из оценочной зависимости давления пара выше точки плавления [40]. Рекомендуемое согласно [13] значение (315.0 ± 4.2 кДж/моль) является средним из ряда данных  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ .

**EuCl<sub>3</sub>.** Для EuCl<sub>3</sub> рекомендуется значение энтальпии сублимации принятое на основании  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  [14, 15].

**GdCl<sub>3</sub>.** Все измерения давления насыщенного пара GdCl<sub>3</sub> проведены над расплавом. Среди них можно отметить результаты [39, 40, 61, 63], расчет из которых  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  приводит к величинам, отличающимся в пределах 2 кДж/моль. И, хотя данные [39, 40, 61] согласуются в пределах 0–0.3 кДж/моль, тем не менее они (за исключением [40]) характеризуются существенным разбросом  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ , причем как в сторону меньшего [39], так и в сторону большего [61] ее значения. Так как наименьший разброс  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  наблюдается для данных [63], то значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  рекомендуется в качестве наиболее надежного.

**TbCl<sub>3</sub>.** Расчеты  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  из измерения давления насыщенного пара в девяти исследованиях [32, 34, 39, 40, 43, 61–63, 65] характеризуются разбросом значений в интервале 299.2–317.7 кДж/моль, среднее из которых составляет

310.2 кДж/моль. Практически все значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  на ~10–20 кДж/моль ниже соответствующих значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , но имеется результат обработки данных [61], характеризующийся разностью между  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  всего в 0.8 кДж/моль. Значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  [61] рекомендуется нами в качестве наиболее надежно измеренной величины. Оно несколько ниже среднего значения из всех результатов [32, 34, 39, 40, 43, 61–63, 65].

**DyCl<sub>3</sub>.** Среди результатов из 11-ти работ, хорошее согласие между  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  наблюдается в трех из них [47, 61, 69], но результаты расчета из данных [61] отличаются наименьшей разностью и значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , найденное из измерения давления пара в этой работе признано наиболее надежным.

**HoCl<sub>3</sub>.** Среди результатов расчетов энтальпии сублимации из восьми измерений давления пара обращает на себя внимание тот факт, что в [39, 40, 43, 70, 72] и частично в [71]  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанные из обработки данных изучения как процессов сублимации, так и испарения согласуются в пределах 2 кДж/моль. Величина  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  среди этих данных, как правило, ниже, чем  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ . Хотя есть и исключение. Данные [70, 71], полученные в одной и той же лаборатории приводят к  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ , которые как выше, так и ниже соответствующего значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ . Рекомендуемое значение энтальпии сублимации для HoCl<sub>3</sub> выбрано как среднее из значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанных на основании экспериментальных данных по изучению процессов испарения [39, 40, 70, 72] и сублимации [43, 70, 71] (всего восемь значений).

**ErCl<sub>3</sub>.** Среди данных, рассчитанных из измерения насыщенного пара над расплавом, значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , полученные при обработке результатов [39, 40, 73, 74] лежат в интервале 301.7–302.4 кДж/моль. При этом из данных [43, 75] рассчитано достаточно близкое к ним значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  для твердого трихлорида эрбия. Но результаты [73, 74] отличается то обстоятельство, что для них наблюдается наиболее близкое согласие для энтальпий сублимации, найденных по II и III законам. Мы считаем, что рекомендуемое значение энтальпии сублимации может быть определено из результатов расчета по III закону данных [73, 74].

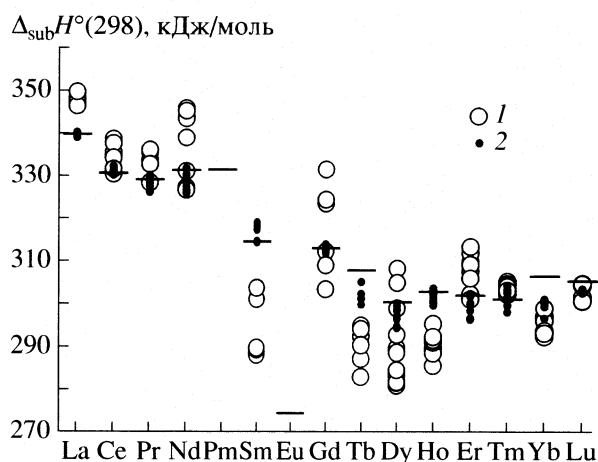
**TmCl<sub>3</sub>.** Самое близкое согласие наблюдается среди значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанных при обработке результатов изучения процессов испарения [39, 40] и сублимации [77], особенно, если учесть, что значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$  из результатов [77] близко к вышеупомянутым результатам [39, 40, 77]. В качестве рекомендуе-

мого значения энтальпии сублимации TmCl<sub>3</sub> принято  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанное по данным [77].

**YbCl<sub>3</sub>.** Сложность поведения при высоких температурах YbCl<sub>3</sub>, для которого наблюдается протекание процесса разложения [16], приводит к тому, что расчет энтальпии сублимации трихлорида иттербия по II и III законам характеризуется широким разбросом данных. В [16] анализ энтальпии сублимации проводился усреднением данных [16, 34, 40] и дополнительного ее значения ( $\Delta_{\text{sub}}H^\circ_{298} = 308.5 \pm 10$  кДж/моль), рассчитанного из измеренного в [16] потенциала появления иона Yb<sup>+</sup>, образующегося при ионизации молекулы YbCl<sub>3</sub>. Это среднее значение с учетом уточнений приведенной энергии Гиббса в рамках настоящей работы даст  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон}) = 310.4$  кДж/моль. Однако учитывая рекомендованные выше значения энтальпий сублимации остальных трихлоридов 4f-элементов, нам кажется это значение завышенным. Более правильное значение для  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  равно 306.9 кДж/моль, полученное по результатам измерения давления насыщенного пара в [16].

**LuCl<sub>3</sub>.** Все значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$ , рассчитанные из данных по измерению давления насыщенного пара за исключением результатов [43, 79] укладываются в интервал 300.8–306.6 кДж/моль. Только одно значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ , найденное из обработки данных [41], удовлетворительно согласуется с ними. Отметим определенную несогласованность результатов, полученных Кудиным и др. [43, 70, 79]. Найденное значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон})$  по результатам [70] составляет 305.8 кДж/моль. Одновременно эти же авторы в [79] представляют два вида данных – ряд результатов измерения давления насыщенного пара и уравнение полулогарифмической анаморфозы, описывающей эти измерения. Расчет по первым из них приводит к  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон}) = 292.6$  кДж/моль, а, исходя из уравнения, – 305.2 кДж/моль. Позже в [43] сообщается зависимость давления пара от температуры, расчет из которой приводит к значению 292.9 кДж/моль. Учитывая уже вышеизложенный ряд рекомендованных значений энтальпий сублимации для всех трихлоридов 4f-элементов, мы считаем более надежной величиной значение энтальпий сублимации LuCl<sub>3</sub>, найденное по результатам [70], несмотря на то, что для этих измерений наблюдается слишком низкое значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон})$ .

*Обсуждение результатов.* На протяжении всей истории исследований процессов испарения и сублимации трихлоридов 4f-элементов неоднократно предпринимались попытки измерения давления насыщенного пара для нескольких соединений из рассматриваемого ряда. В 1960-х годах систематические исследования этих соединений



**Рис. 2.** Энтальпии сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ : рассчитанные (по II – (1) и III законам (2) из отдельных серий измерения давления насыщенного пара в [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77, 99]) и рекомендуемые (показаны короткой горизонтальной чертой) по результатам настоящей работы значения.

проводились Мориарти [34] и группой сотрудников под руководством Новикова [35–37, 39]. Ряд экспериментальных результатов, представленных Поляченком [40], также получен при участии Новикова. В дальнейшем, после проведения Майерсом и Грэйвс [1] обобщения результатов изучения процессов испарения этих соединений и рекомендаций величины энтальпий сублимации при стандартных условиях практически для всего ряда трихлоридов, Майерс в соавторстве с Ханни [48, 61] выполнил новые измерения давления насыщенного пара  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{DyCl}_3$ .

В последующем следует отметить еще ряд такого рода исследований. Это самые многочисленные результаты, полученные в течение 1993–2003 гг. Кудиным с соавторами [43, 44, 46, 50, 52, 54, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 76, 78, 79, 85], которые включают экспериментальные данные для всех трихлоридов (кроме  $\text{PmCl}_3$  и  $\text{EuCl}_3$ ), и данные для  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{DyCl}_3$  Капала и др. [47]. И, наконец, ряд последовательных измерений в 1999–2004 гг. давления насыщенного пара Пьяченче и др. в работах [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77], в которых к настоящему моменту уже описаны 11 из 15-ти трихлоридов 4f-элементов (пока этими авторами не изучались  $\text{PmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ ).

Результаты расчетов из данных [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77] выбраны нами в качестве экспериментального материала для анализа надежности предлагаемых термодинамических функций рассматриваемых соединений, особенно, для соединений ряда  $\text{DyCl}_3$ , ...,  $\text{LuCl}_3$ . Этот выбор обоснован несколькими обстоятельствами. Во-первых, результаты Пьяченче и др. представлены наиболее подробным образом в публикациях. Как пра-

вило, это несколько десятков отдельных измерений, разбитых на отдельные серии при работе с одним и тем же образцом в определенном температурном интервале. Обработка таких данных позволяет увидеть разброс  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон) при переходе от одного образца к другому. Во-вторых, среди имеющихся систематических данных результаты [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77] характеризуются наименьшим отклонением  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон) от рекомендуемых нами значений энтальпий сублимации. Действительно, при обработке данных для давления пара над твердыми образцами (изучение сублимации) эта разность (в кДж/моль) составляет: 0 у  $\text{LaCl}_3$ , 0.8 –  $\text{CeCl}_3$ , 0.3 –  $\text{PrCl}_3$ , 5.0 –  $\text{NdCl}_3$ , 0 –  $\text{SmCl}_3$ , 0.9 –  $\text{HoCl}_3$ , 2.4 –  $\text{ErCl}_3$  и 0 у  $\text{TmCl}_3$ . При обработке результатов давления пара над жидкостью (изучение испарения) такой же ряд разностей имеет вид: 0.7 у  $\text{LaCl}_3$ , 1.8 –  $\text{PrCl}_3$ , 1.9 –  $\text{NdCl}_3$ , 3.8 –  $\text{SmCl}_3$ , 0 –  $\text{GdCl}_3$ , 5.4 –  $\text{TbCl}_3$ , 3.2 –  $\text{DyCl}_3$  и 1.6 у  $\text{HoCl}_3$ .

Эта статистика убеждает, что результаты [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77] отличаются высокой надежностью и отклонение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон) от  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон), а также от рекомендуемого ряда значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ_{298}$  могут привести к определенным выводам о качестве самих термодинамических функций. Все три ряда значений энтальпий сублимации показаны на рис. 2. Нетрудно видеть, что лишь в одном случае ( $\text{TbCl}_3$ ) рекомендуемое значение лежит вне интервала значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон), найденных из [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77]. При этом по результатам рассматриваемых экспериментальных работ в 4-х случаях из 11-ти ( $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$ ) значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон) взаимно не перекрываются. В трех последних случаях ( $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$ )  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон) ниже соответствующих значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон).

В целом, наблюдаемое соотношение между  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон) наводит нас на мысль о том, что нет необходимости для дальнейшей корректировки характеристических параметров, принятых в [5] для расчетов температурной зависимости теплоемкости. Действительно, дальнейшее понижение характеристической температуры Дебая и характеристических частот колебания Эйнштейна приведет к росту значений  $S^\circ(298)$ , что увеличит значения приведенной энергии Гиббса. Соответственно, такая корректировка понизит значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон). И хотя для  $\text{DyCl}_3$  и  $\text{ErCl}_3$  это улучшит сходимость  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , II закон) и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ , III закон), но одновременно она станет хуже –  $\text{TmCl}_3$ , а также у  $\text{YbCl}_3$  [16].

Из рекомендуемых значений энтальпий сублимации (см. табл. 2) найдены энтальпии атомизации

**Таблица 4.** Энтальпии образования 4f-элементов и атомизации их трихлоридов (кДж/моль)

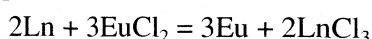
Ln	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Ln})$	$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ (\text{LnCl}_3)$				
	I	II	III	IV	V	VI
La	430.000	1525.2	1532.5	1535.4	–	–
Ce	417.074	1510.0	–	1513.9	–	1497.2
Pr	355.813	1447.6	–	1450.9	–	1449.4
Nd	327.129	1400.3	–	1408.0	1396.3	–
Pm	259.163	1324.8	–	–	–	–
Sm	205.597	1279.8	1278.0	1284.4	–	–
Eu	176.187	1200.5	–	–	–	–
Gd	398.511	1472.2	–	1476.9	1423.3	–
Tb	386.056	1452.3	–	1450.4	–	1446.0
Dy	285.252	1340.7	–	1348.7	1343.1	1342.6
Ho	300.191	1358.3	–	1366.4	–	1374.7
Er	313.827	1370.8	–	1394.7	–	1405.4
Tm	232.759	1291.4	–	1296.5	–	–
Yb	152.486	1168.7	1167.9	1198.4	–	–
Lu	427.862	1470.2	–	–	–	1474.7

Обозначения. I – значения энтальпии образования 4f-элементов, а также  $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Cl}) = 121.302$  кДж/моль по данным [28], использованные в расчете энтальпий атомизации; II – рассчитано из рекомендуемых в настоящей работе значений энтальпий сублимации; III – рассчитано из измерения [12, 13, 16] потенциалов появления иона  $\text{Ln}^{3+}$  при ионизации  $\text{LnCl}_3$  электронным ударом, заявленная авторами погрешность измерения –  $\pm 9.6$  кДж/моль; IV – рассчитано из измерения [8–11] потенциалов появления иона  $\text{Ln}^{3+}$  при ионизации  $\text{LnCl}_3$  электронным ударом, заявленная авторами погрешность измерения –  $\pm 4$  кДж/моль, использованные при расчете значения потенциалов ионизации 4f-элементов из данных, рекомендуемые Национальным Институтом Стандартов США (NIST) [98], сведения о соответствующих значениях ( $H^\circ(298) - H^\circ(0)$ ) 4f-элементов и атомарного хлора из [28]. Значения ( $H^\circ(298) - H^\circ(0)$ ) газообразных трихлоридов 4f-элементов – из [3]; V – рассчитано из измерений в [6] масс-спектров над системой  $\text{Ln} + \text{EuCl}_2$ , заявленная в [7] погрешность расчета энтальпий атомизации –  $\pm 18$  кДж/моль; VI – рассчитано из измерений в [6] масс-спектров над системой  $\text{Ln} + \text{BaCl}_2$ , заявленная в [7] погрешность расчета энтальпий атомизации –  $\pm 18$  кДж/моль.

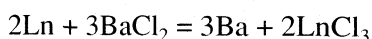
$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ (\text{LnCl}_3)$ . Необходимые для такого расчета энтальпии образования 4f-элементов и атомарного хлора взяты из [28], а энтальпии образования кристаллических  $\text{LnCl}_3$  – из табл. 1. Полученные значения  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ (\text{LnCl}_3)$  сведены в табл. 4. Там же для сравнения приведены значения, полученные из измерений другими методами.

Во-первых, величины энтальпий атомизации рассчитаны из измеренных в [8–13, 16] потенциалов появления иона  $\text{Ln}^{3+}$  при их формировании в процессе ионизации электронным ударом молекул  $\text{LnCl}_3$ .

Во-вторых, выполненное в [6, 7] изучение газозофазных реакций



и



дало возможность рассчитать константы равновесия этих реакций из масс-спектров, регистрируемых при испарении систем  $\text{Ln} + \text{EuCl}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{Ln} + \text{BaCl}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ,

$\text{Lu}$ ), а из значений констант равновесия и энтальпий образования  $\text{EuCl}_2$  ( $\text{BaCl}_2$ ) – найти энтальпии атомизации ряда трихлоридов 4f-элементов. Наблюдаемые в условиях регистрации масс-спектров низкие интенсивности молекулярных ионов вынудили автора регистрировать их при энергиях ионизирующих электронов, значительно превышающих пороговые (~40 эВ). Протекание же одновременно реакций с образованием в газовой фазе соответствующих моно- и дихлоридов привело к взаимному наложению ионов-продуктов диссоциативной ионизации, а главное – к вкладу в интенсивности атомарных ионов  $\text{Ln}^+$  ( $\text{Ba}^+$ ) ионов этого же состава, образующихся из молекулярных предшественников. Определение соответствующих вкладов в [6] при расшифровке масс-спектров проведено с учетом индивидуальных масс-спектров ди- и трихлоридов 4f-элементов, среди которых имелся ограниченный круг данных. Кроме того на величину энтальпий атомизации изучаемых соединений оказали влияние и использовавшиеся в расчетах значения приведенной энергии Гиббса участников реакции, и принятое в то время значение энтальпии атомизации основного соеди-

нения-репера ( $\text{BaCl}_2$ ). Как оказалось, все эти факторы существенным образом искажают реальные результаты.

В настоящей работе расчет энтальпий атомизации из данных [6] выполнен заново с использованием обновленных данных по термодинамическим функциям атомарных бария и лантаноидов [28], дихлорида бария [28], дихлорида европия [80] и трихлоридов 4f-элементов [3] и уточненных значений энтальпии атомизации  $\text{EuCl}_2$  [14, 15] и  $\text{BaCl}_2$  [28]. При этом учитывался усредненный индивидуальный масс-спектр  $\text{LnCl}_3$ , который получали из совокупности известных в настоящее время масс-спектров этих соединений [6, 10, 38, 44, 46, 50, 52, 54, 57, 58, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 76, 78, 79, 81–85] путем описания полиномом второй степени зависимости интенсивности ионов  $\text{Ln}^+$ ,  $\text{LnCl}^+$  и  $\text{LnCl}_3^+$  от порядкового номера 4f-элемента (интенсивность иона  $\text{LnCl}_2^+$  принималась равной 100 отн. ед.). Вероятно, это не самый лучший способ определения индивидуального масс-спектра  $\text{LnCl}_3$ , но из совокупности имеющихся данных, среди которых в настоящее время неоднократно измерены масс-спектры для всех трихлоридов (за исключением  $\text{PmCl}_3$ ), отличающихся достаточно большим разбросом, просматривается тенденция роста относительных интенсивностей ионов  $\text{Ln}^+$  (от ~11 до ~27 отн. ед.),  $\text{LnCl}^+$  (от ~8 до ~31 отн. ед.) и  $\text{LnCl}_3^+$  (от ~5 до ~22 отн. ед.) при переходе от  $\text{LaCl}_3$  к  $\text{LuCl}_3$ .

Наличие таких же тенденций проявляется и из примера известных масс-спектров дихлоридов 4f-элементов ( $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ ) [6, 10, 38, 58, 78, 86–91], если не принимать во внимание полностью ошибочные результаты изучения высокотемпературного поведения  $\text{NdCl}_2$  и  $\text{NdCl}_3$  Кудиным и др. [52].

Результаты пересчета энтальпий атомизации из данных [6] приведены в табл. 4. В расчетах принято, что  $\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{BaCl}_2, 298) = 926.905$  кДж/моль [28]. При расчете энтальпии атомизации  $\text{LnCl}_3$  из констант равновесия реакций  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  с  $\text{EuCl}_2$  в качестве опорного значения взято рекомендуемое в [14, 15] значение энтальпии атомизации  $\text{EuCl}_2$ , равное 899.3 кДж/моль.

При анализе данных табл. 4 обращают на себя внимание несколько обстоятельств. Во-первых, энтальпии атомизации, найденные из измерений [8–11] за исключением  $\text{TbCl}_3$  всегда выше рекомендуемых нами по результатам настоящей работы. О некоторых причинах такого несоответствия мы уже упоминали в [12–16]. Во-вторых, следует отметить, что такого же рода завышенное определение энтальпии атомизации отмечается и после обработки данных [6] для  $\text{HoCl}_3$  и  $\text{ErCl}_3$ , причем в последнем случае – уже за пределами по-

грешности определения. И, наоборот, в случае  $\text{GdCl}_3$  значение  $\Delta_{\text{ат}}H^\circ(298)$  сильно занижено. Эти погрешности, скорее инструментального характера, так как вычитание вкладов приводит к малым величинам, сильно искажающим значения констант равновесия.

В целом, большинство результатов [6, 8–13, 16] по энтальпиям атомизации удовлетворительно согласуются с аналогичными величинами, найденными из измерений давления насыщенного пара, несмотря на сложность высокотемпературного поведения этих соединений, особенно выше температуры их плавления. Существенные же разногласия результатов настоящей работы и соответствующих данных по энтальпиям сублимации, рекомендуемых Ковачем и Конингсом [2] в ряду  $\text{GdCl}_3, \dots, \text{LuCl}_3$ , обусловлены, главным образом, ориентацией авторов [2] на измерения низкотемпературной теплоемкости Толмач и др. [92–97], а также отличающимся подходом к учету теплоемкости жидкого состояния.

В процессе подготовки рукописи к опубликованию появились новые результаты [99] для  $\text{YbCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ , позволяющие расширить круг рассматриваемых соединений при оценке надежности предлагаемых нами термодинамических функций. Таким образом, в работах [42, 45, 49, 53, 59, 63, 69, 72, 75, 77, 99] теперь уже фактически описаны исследования всего ряда трихлоридов 4f-элементов (среди неизученных соединений остались лишь  $\text{PmCl}_3$  и  $\text{EuCl}_3$ ).

В [99] выполнены восемь серий измерений давления насыщенного пара  $\text{YbCl}_3$  в процессе его сублимации торсионным методом. Кроме того, проведены 6 измерений этой характеристики интегральным методом Кнудсена.

Расчеты по III и II законам результатов торсионных измерений отдельно в каждой из серий приводят к следующим значениям: 299.7, 301.5, 301.5, 300.8, 300.5, 301.1, 300.9, 297.0 кДж/моль (III закон) и 292.8, 297.1, 297.6, 293.7, 296.5, 294.2, 299.4, 293.6 кДж/моль (II закон). При усреднении этих величин получается, что  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон}) = 300.4$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон}) = 295.6$  кДж/моль.

Для шести эффузионных измерений среднее значение  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{III закон}) = 298.3$  кДж/моль. В то время как расчет из этих шести измерений энтальпии сублимации по II закону ведет к очевидно заниженной величине:  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298, \text{II закон}) = 260.0$  кДж/моль. Несмотря на это, в целом, следует признать измерения давления насыщенного пара  $\text{YbCl}_3$  достаточно надежными, учитывая все сложности поведения этого соединения при высоких температурах (см., например, [16]). Авторам [99] удалось получить в торсионных измерениях экспериментальные результаты, из которых сле-

дует, что различие в  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}_{298}$  по II и III законам составляет  $<5$  кДж/моль. Полученная величина энтальпии сублимации ( $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{III закон}) = 300.4$  кДж/моль) при обработке этих данных несколько ниже той, которая рекомендована нами в рамках настоящей работы по результатам других измерений (306.9 кДж/моль).

В случае трихлорида лютеция результаты [99] лучше согласуются с теми рекомендациями, которые сделаны нами для этого соединения. Действительно, расчет из шести серий торсионных измерений приводит к следующим средним значениям:  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{III закон}) = 303.0$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{II закон}) = 305.6$  кДж/моль. Однако эти величины должны быть подвергнуты дополнительной корректировке с целью учета относительно высокого содержания в паре димерных молекул  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$ .

В расчетах энтальпий сублимации  $\text{LuCl}_3$  авторы [99] учитывали влияние этого фактора, привлекая данные [79], согласно которым при 1000 К содержание димерных молекул  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$  в насыщенном паре составляет 20%. В наших анализах термодинамических свойств газообразных димерных молекул трихлоридов 4f-элементов [100] показано, что последняя величина сильно завышена. Из результатов [100] следует, что в температурном интервале исследований [99] (942–1075 К) это содержание изменяется в пределах 2–6%. С учетом уже этой величины расчет из шести серий торсионных измерений приводит к следующим средним значениям:  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{III закон}) = 303.3$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{II закон}) = 303.2$  кДж/моль. Отдельные же значения для этих серий составляют: 303.4, 303.3, 303.3, 302.9, 303.9, 303.3 кДж/моль при расчете по III закону и 302.1, 301.0, 305.2, 301.1, 304.7, 305.1 кДж/моль при расчете по II закону. Рекомендованное нами значение в табл. 2 равно 305.8 кДж/моль.

Следует также упомянуть о недавно опубликованных результатах [101], которые не рассматривались в приведенном выше анализе. В этой работе Салони и др. сообщают по две серии измерений давления насыщенного пара над твердыми  $\text{CeCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ . Расчеты  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{III закон})$  и  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{II закон})$  с применением описанных нами термодинамических функций для этих соединений приводят к следующим результатам: у  $\text{CeCl}_3$  – 332.9 и 333.4 (III закон), 326.9 и 341.4 (II закон); у  $\text{LuCl}_3$  – 304.0 и 303.1 (III закон), 319.6 и 308.7 кДж/моль (II закон). Нетрудно увидеть хорошее согласие  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298, \text{III закон})$ , полученных из обработки результатов [101], с рекомендуемыми нами значениями.

Рассмотренный пример обработки экспериментальных данных [99] для  $\text{LuCl}_3$  подтверждает высказанное выше мнение об оптимальности выбора характеристической температуры Дебая и характеристических частот колебания Эйнштей-

на, принятых в [5] для расчетов температурной зависимости теплоемкости. Это видно из рис. 2, на котором показаны в том числе и результаты обработки экспериментальных данных [99].

Таким образом, в результате проведенного расчета [5] термодинамических функций  $\text{LnCl}_3$  для конденсированного состояния и систематизированного анализа применения их к расчету стандартных энтальпий сублимации удалось сформировать полный набор термодинамических параметров, используемых при моделировании равновесий с участием этих соединений. Кроме того, в рамках настоящей работы не только получены соответствующие данные, отсутствующие в предыдущих обзорах Майерса и Грэйвс [1] и Ковача и Конингса [2], но и предложены новые значения для моноклиных трихлоридов, а также указана причина появления заметного разногласия термодинамических характеристик для этих соединений с соответствующими результатами [1, 2]. Дополнительные доказательства в пользу нашего подхода к расчету термодинамических функций галогенидов 4f-элементов будут изложены после описания этих параметров для  $\text{LnCl}_2$ .

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горюхову за полезные критические замечания по обсуждаемым вопросам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 440.
2. Kovács A., Konings R.J.M. // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 33, Chap. 213. N.Y.: Elsevier, 2003. 147 p.
3. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. P. 389.
4. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
5. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11.
6. Червонный А.Д. // Там же. 1977. Т. 51. № 5. P. 1144.
7. Червонный А.Д. // Там же. 1977. Т. 51. № 6. P. 1308.
8. Saepin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I. // Teplophys. High Temp. 1982. V. 20. № 1. P. 197.
9. Saepin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I. // Zh. Fiz. Khim. 1984. V. 58. № 12. P. 2055.
10. Evdokimov V.I., Baluev A.V., Saepin A.M. Mass Spectrometric Investigation of Thermochemical Properties of Rare-Earth Element Chlorides. Report № 80072637. Institute of New Chemical Problems, Chernogolovka. 1984.
11. Saepin A.M. Ionization Processes and Thermochemical Properties of Rare-Earth Chlorides, Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics. Chernogolovka. 1984.
12. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 10. P. 1097.

13. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 12. P. 1881.
14. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. Supplement. № 1. P. S1.
15. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. № 1. P. 125.
16. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Ibid. 2004. V. 49. № 12. P. 1889.
17. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 375. P. 17.
18. *Bratsch S., Silber H.B.* // *Polyedron*. 1982. V. 1. P. 219.
19. *Hisham M.W.M., Benson S.W.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 3631.
20. *Struck C.W., Baglio J.A.* // *High Temp. Sci.* 1992. V. 31. P. 209.
21. *Morss L.R.* / in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, V. 18, Chapter 122. North-Holland, Amsterdam. 1994. P. 239.
22. *Laptev D.M.* // *Extended Abstract of Doctoral Dissertation in Chemistry*. Novokuznetsk, 1996.
23. *Barin I.* *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I and II, 3<sup>rd</sup> edition, N.Y.: VCH, 1995.
24. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751.
25. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 375. № 1–2. P. 64.
26. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 2. P. 225.
27. *Merli L., Rorif F., Fuger J.* // *Radiochimica Acta*. 1998. V. 82. P. 9.
28. *Thermodynamic Properties of Individual Substances: in Bank dannyykh "IVTANTERMO"*. Moscow: Termot-sentr Ross. Akad. Nauk im. V.P. Glushko, 2002.
29. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochim. Acta*. 2001. V. 375. № 1–2. P. 65.
30. *Harrison E.R.* // *J. Appl. Chem.* 1952. V. 2. P. 601.
31. *Nesmeyanov A.N., Sazonov L.A.* // *Zh. Neorg. Khim.* 1959. V. 4. № 2. P. 230.
32. *Block F.E., Campbell T.T.* // *The Rare Earths*. Wiley, N.Y.–London. 1961. P. 89.
33. *Shimazaki E., Niwa K.* // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1962. B. 314. S. 21.
34. *Moriarty J.L.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1963. V. 8. P. 422.
35. *Novikov G.I., Baev A.K.* // *Zh. Neorg. Khim.* 1962. V. 7. № 6. P. 1340.
36. *Novikov G.I., Baev A.K.* // *Ibid.* 1962. V. 7. № 6. P. 1353.
37. *Novikov G.I., Baev A.K.* // *Ibid.* 1964. V. 9. № 7. P. 1669.
38. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // *J. Less-Common Metals*. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
39. *Dudchik G.P., Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1969. V. 43. № 8. P. 1203.
40. *Polyachenok O.G.* *Concerning the Energetics and Stability of Gaseous Halides / Extended Abstract of Doctoral (Chem) Dissertation*. Leningrad. 1972.
41. *Nisel'son L.A., Lyslov Yu.N., Solov'ev S.I.* // *Zh. Neorg. Khim.* 1978. V. 23. P. 787.
42. *Brunetti B., Villani A.R., Piacente V., Scardala P.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2000. V. 45. P. 231.
43. *Kudin L.S., Vorob'ev D.E.* *Proceedings of the II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry*. Plyos, 2003. P. 129.
44. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Burdukovskaya G.G.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 6. P. 871.
45. *Villani A.R., Brunetti B., Piacente V.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2000. V. 45. № 5. P. 823.
46. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Motalov V.B., Goryushkin V.F.* // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001. V. 15. P. 1662.
47. *Kapala J., Roszak S., Nunziante-Cesaro S., Miller M.* // *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 345. P. 90.
48. *Hannay M.H., Myers C.E.* // *J. Less-Common Metals*. 1979. V. 66. P. 145.
49. *Villani A.R., Brunetti B., Piacente V.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2000. V. 45. № 6. P. 1167.
50. *Kudin L.S., Doronin R.V., Kuznetsov A.Yu.* *Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry*. Plyos. 2003. P. 124.
51. *Evseeva G.V., Zenkevich L.V.* // *Vestn. Mosk. Univ. Khim.* 1976. V. 17. P. 110.
52. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Burdukovskaya G.G.* // *Zh. Fiz. Khim.* 1993. V. 67. № 5. P. 905.
53. *Villani A.R., Scardala P., Brunetti B., Piacente V.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. № 3. P. 428.
54. *Kudin L.S., Smirnov A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 10. P. 1574.
55. *Brewer L.* *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Thermodynamics*. N.Y.: McGraw-Hill Book Company. Inc., 1950. 218 p.
56. *Pashinkin A.S., Drobot D.V., Shevtsova Z.N., Korshunov V.G.* // *Zhurnal Neorg. Khim.* 1962. V. 7. № 12. P. 2811.
57. *Chervonnyi A.D., Baluev A.V., Evdokimov V.I.* *Proceedings of All-Union Conference on Chemistry of Vapors of Inorganic Compounds and Vaporization Processes*. Minsk. 1973. P. 214.
58. *Chervonnyi A.D., Il'in V.K., Charkin O.P. et al.* *Mass-Spectrometrical and Theoretical Investigation of Atomization Energies of Rare-Earth Dichlorides*, Available from VINITI, № 1657-74. Moscow, 1974.
59. *Scardala P., Villani A.R., Brunetti B., Piacente V.* // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 78. P. 637.
60. *Evseeva G.V., Zenkevich L.V.* // *Vestn. Mosk. Univ. Khim.* 1978. V. 19. P. 89.
61. *Myers C.E., Hannay M.H.* // *J. Less-Common Metals*. 1980. V. 70. P. 15.
62. *Khasanshin I.V., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Motalov V.B.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2001. V. 75. № 6. P. 865.
63. *Piacente V., Scardala P., Brunetti B.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2003. V. 48. № 3. P. 637.
64. *Khasanshin I.V., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. V. 73. № 6. P. 849.
65. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.M., Motalov V.B.* // *High Temperatures – High Pressures*. 2000. V. 32. P. 557.
66. *Evseeva G.V., Zenkevich L.V.* *Determination of Vapor Pressure of Dysprosium Chloride*, Available from VINITI, № 2265-79. Moscow, 1979.

67. Kuznetsov A.Yu., Butman M.F., Kudin L.S. et al. // High Temperature. 1997. V. 35. № 5. P. 719.
68. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu. et al. // High Temperatures – High Pressures. 1997. V. 29. P. 557.
69. Brunetti B., Vassallo P., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 3. P. 509.
70. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu. et al. // High Temp. Mater. Chem. 1997. V. 39. P. 704.
71. Kuznetsov A.Yu., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M. et al. // Zh. Fiz. Khim. 1999. V. 73. № 3. P. 566.
72. Piacente V., Brunetti B., Scardala P., Villani A.R. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 3. P. 388.
73. Novikov G.I., Gavryuchenko F.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 1965. V. 10. № 5. P. 909.
74. Novikov G.I., Gavryuchenko F.G. // Ibid. 1965. V. 10. № 11. P. 1469.
75. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. № 4. P. 946.
76. Khasanshin I.V., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Motolov V.B. // High Temperature. 2001. V. 39. № 2. P. 233.
77. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. № 4. P. 832.
78. Kuznetsov A.Yu., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M. et al. // Zh. Fiz. Khim. 1997. V. 71. № 2. P. 216.
79. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. № 14. P. 1536.
80. Chervonnyi A.M., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 4. P. 491.
81. Kapala J., Roszak S., Lisek I., Miller M. // Chem. Phys. 1998. V. 238. P. 221.
82. Lisek I., Kapala J., Miller M. // J. Alloys Compounds. 1998. V. 280. P. 77.
83. Ciach S., Nicholson A.J.C., Swingler D.I., Thistlethwaite P. // J. Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 9. P. 2072.
84. Lisek I., Kapala J., Miller M. // J. Alloys Compounds. 1998. V. 278. P. 113.
85. Kudin L.S., Smirnov A.A. Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry. Plyos. 2003. P. 118.
86. Khasanshin I.V., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. et al. // High Temperature. 1998. V. 36. № 5. P. 687.
87. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry. Plyos. 2003. P. 110.
88. Sapegin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I. // Zh. Fiz. Khim. 1982. V. 56. № 1. P. 212.
89. Kudin L.S., Burdukovskaya G.G., Butman M.F., Krasnov K.S. // Ibid. 1993. V. 67. № 4. P. 645.
90. Pelipets O.V., Shlykov S.A., Girichev G.V., Giricheva N.I. Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry. Plyos. 2003. P. 140.
91. Hariharan A.V., Fishel N.A., Eick H.A. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 405.
92. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 1987. V. 61. № 11. P. 1529.
93. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 583.
94. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 580.
95. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 582.
96. Gorbunov V.E., Tolmach P.I., Gavrichev K.S. et al. // Ibid. 1986. V. 60. № 5. P. 789.
97. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Iorish V.S. // J. Therm. Anal. 1988. V. 33. № 3. P. 845.
98. NIST Ground levels and ionization energies for the neutral atoms, Data file on the site <http://physics.nist.gov/PhysRefData/IonEnergy/tblNew.html>.
99. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. № 6. P. 1801.
100. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Inorganic Chem. 2006. V. 51. № 11. P. 1770.
101. Saloni J., Roszak S., Hilpert K. et al. // Inorganic Chemistry. 2006. V. 45. № 11. P. 4508.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНИИ АЗЕОТРОПА ИЗ КАЛОРИЧЕСКИХ ДАННЫХ  
БИНАРНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

© 2007 г. Е. И. Безгомонова, С. М. Оракова, Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

E-mail: Stepanov@iwt.ru

Поступила в редакцию 03.01.2006 г.

На высокотемпературном адиабатическом калориметре получены экспериментальные значения изохорной теплоемкости расслаивающейся системы *n*-гексан – вода составов: 0.120, 0.166, 0.200, 0.256 мол. доли H<sub>2</sub>O в интервале плотностей: 244.74–498.25; 121.06–438.21; 252.02–500.00; 208.11–398.88 кг/м<sup>3</sup> соответственно для каждого состава. Приведены табличные значения теплоемкости  $C_{V,x}$  для концентрации 0.120 мол. доли H<sub>2</sub>O. Определены кривые фазового равновесия жидкость – жидкость и жидкость – газ. Предположено, что точка пересечения этих линий характеризует состояние азеотропа. Построена линия азеотропа, заканчивающаяся критической точкой.

Изучению калорических свойств (в частности, теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ ) бинарных расслаивающихся систем посвящено незначительное число работ, а система *n*-гексан–вода исследована нами в [1–3]. Уже первые измерения [1] показали, что параметр  $C_V$  ведет себя необычно для этой системы по сравнению с однокомпонентными системами. На температурной зависимости теплоемкости по изохоре наблюдаются скачок и аномалия теплоемкости, характеризующие переход системы из трехфазного состояния (жидкость – жидкость – пар) в двухфазное (жидкость – жидкость или жидкость – газ) и из двухфазного состояния в гомогенную фазу, а для некоторых составов по одной единственной изохоре наблюдается фазовый переход из трехфазного состояния сразу в однофазное. (Как правило, фазовому переходу жидкость – газ соответствует скачок теплоемкости, а фазовому переходу жидкость – жидкость<sup>1</sup> – аномалия теплоемкости, характеризуемая продолжительным спадом  $C_{V,x}$ ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость  $C_{V,x}$  смеси *n*-гексан – вода исследовали с помощью высокотемпературного адиабатического калориметра конструкции Х.И. Амириханова, представляющего собой сферический сосуд, окруженный сферической оболочкой, зазор между которыми заполняется порошкообразным

полупроводником. Конструкция калориметра и процедура измерений подробно описана [4–6].

Для исследований использовали калориметр объемом 432.611 см<sup>3</sup> при атмосферном давлении и 298.15 К. Объем калориметра определяли из известных *p*, *V*, *T*-данных воды с погрешностью 0.13%. Массу образца измеряли путем взвешивания на аналитических весах с точностью 0.005%. Максимальная погрешность в измерении плотности образца составляла 0.15%. Смесь заливали в калориметр под вакуумом. Температуру определяли термометром сопротивления с точностью 0.01 К. Подробный анализ систематических и случайных погрешностей представлен в [5]. Полная погрешность в измерении теплоемкости при постоянном объеме составляет 2%. Теплоемкость измеряли как функцию температуры по изохорам. Каждая серия измерений начиналась в трехфазной области и завершалась в гомогенной фазе. При этом переход из одного состояния в другое четко фиксировали по скачку (аномалии) теплоемкости или излому на температурном ходе калориметра. Точность определения температуры фазового перехода составляет 0.1 К. Эксперимент проводился при интенсивном перемешивании системы.

Для исследований использовали деаэрированную воду двойной перегонки и *n*-гексан марки “х.ч.”. Эксперимент осуществляли для четырех составов: 0.120, 0.166, 0.200, 0.256 мол. доли H<sub>2</sub>O в интервалах плотностей: 244.74–498.25, 121.06–438.21, 252.02–500.00, 208.11–398.88 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Данные об изохорной теплоемкости для состава 0.120 мол. доли H<sub>2</sub>O представлены в табл. 1. Значе-

<sup>1</sup> Под фазовым переходом жидкость – жидкость понимается момент исчезновения границы раздела фаз между несмешивающимися жидкостями. Под фазовым переходом жидкость – газ понимается момент исчезновения границы раздела между жидкостью и ее паром.

Таблица 1. Значения изохорной теплоемкости ( $C_V$ , кДж/(кг К)) при  $x = 0.120$  мол. доли  $H_2O$  и различных значениях  $v$ 

$T, K$	$C_V$	$T, K$	$C_V$	$T, K$	$C_V$	$T, K$	$C_V$	$T, K$	$C_V$	$T, K$	$C_V$
$v = 2.122 \text{ см}^3/\text{г}$		$v = 2.339 \text{ см}^3/\text{г}$		$v = 2.393 \text{ см}^3/\text{г}$		$v = 2.906 \text{ см}^3/\text{г}$		$v = 3.805 \text{ см}^3/\text{г}$		$v = 3.98 \text{ см}^3/\text{г}$	
451.46	3.84	472.12	3.10	472.90	3.87	445.46	3.71	455.64	3.88	455.47	3.73
451.66	3.85	472.32	3.13	473.10	3.83	445.66	3.68	455.84	4.00	455.68	3.61
451.86	3.86	472.51	3.15	473.29	3.80	445.86	3.70	456.04	4.08	455.89	3.50
452.06	3.83	472.71	3.13	473.49	3.78	464.52	3.95	456.24	4.10	456.10	3.41
452.26	3.84	472.90	3.11	473.68	3.76	464.72	3.94	456.44	4.15	456.31	3.39
452.46	3.85	473.10	3.00	473.88	3.65	464.92	3.95	456.64	3.88	499.63	4.16
452.66	3.90	473.29	2.92	474.07	3.60	465.11	3.83	456.84	3.73	499.82	4.18
452.86	3.71	473.49	2.90	474.27	2.85	465.31	3.76	457.24	3.60	500.01	4.19
453.06	3.70	473.68	2.88	474.46	2.77	465.51	3.64	457.44	3.25	500.20	4.22
453.26	3.70	473.88	2.86	474.66	2.70	465.70	3.57	457.64	3.14	500.39	4.30
453.45	3.13	474.07	2.78	474.85	2.68	465.90	3.45	457.84	3.13	500.58	4.33
453.65	2.98	474.27	2.75	475.05	2.70	466.10	3.39	458.03	3.09	500.77	4.50
453.85	2.97	474.46	2.76	475.24	2.69	466.29	3.38	460.63	3.10	500.96	4.58
454.05	2.98	474.66	2.74	475.44	2.67	466.88	3.36	460.83	3.11	501.33	4.74
454.25	2.97	$v = 2.35 \text{ см}^3/\text{г}$	4.00	475.63	2.70	476.24	3.53	461.03	3.11	501.52	4.89
465.17	3.06	470.95	4.00	475.83	2.69	476.43	3.55	461.43	3.13	501.71	5.09
465.37	3.05	471.15	4.02	$v = 2.753 \text{ см}^3/\text{г}$		476.62	3.54	474.22	3.28	501.90	5.42
465.57	3.05	471.34	4.01	467.65	4.03	476.81	3.54	474.41	3.29	502.09	3.62
465.97	3.07	471.54	4.05	467.85	4.03	492.40	4.28	474.60	3.29	502.28	3.24
466.47	3.08	471.73	4.05	468.05	4.05	492.59	4.29	474.79	3.30	502.47	3.20
478.56	3.17	471.93	4.08	468.25	3.70	492.78	4.27	483.20	3.43	502.66	3.16
478.76	3.18	472.12	4.03	468.45	3.44	492.97	4.28	483.39	3.43	502.85	3.10
478.95	3.16	472.32	3.93	468.65	3.42	493.16	4.27	483.58	3.45	503.04	3.05
479.15	3.19	472.51	3.10	468.85	3.43	493.35	4.25	483.77	3.44	$v = 4.054 \text{ см}^3/\text{г}$	
479.35	3.18	472.71	3.03	469.25	3.41	493.54	4.26	483.96	3.45	453.58	4.30
$v = 2.2007 \text{ см}^3/\text{г}$		472.90	2.98	489.53	4.11	493.73	4.25	489.15	3.56	453.79	4.35
460.00	3.89	473.10	2.95	489.73	4.12	493.92	4.25	489.34	3.56	454.21	4.39
460.19	3.92	473.29	2.87	489.93	4.10	494.12	4.22	489.53	3.57	454.63	4.41
460.39	3.91	473.49	2.85	490.33	4.09	494.31	4.21	489.72	3.56	454.84	4.42
460.59	3.92	473.68	2.79	490.53	4.11	494.50	4.20	494.88	3.70	455.05	4.25
460.78	3.93	473.88	2.77	490.73	4.09	494.69	3.98	495.07	3.69	455.26	4.16
460.98	3.94	474.07	2.78	490.93	4.08	494.88	3.85	495.26	3.71	455.47	4.02
461.18	3.95	474.27	2.77	491.13	4.08	495.07	2.93	495.45	3.71	455.68	3.95
461.38	3.98	474.46	2.74	491.53	4.07	495.26	2.77	498.87	3.79	455.89	3.81
461.57	4.00	474.66	2.74	491.73	4.05	495.45	2.78	499.06	3.80	456.31	3.68
461.77	3.83	474.85	2.70	491.93	3.76	495.64	2.78	499.25	3.81	456.52	3.54
461.97	3.06	475.05	2.72	492.33	3.04	$v = 3.805 \text{ см}^3/\text{г}$		499.44	3.88	456.73	3.41
462.16	3.04	475.24	2.70	492.53	2.99	425.95	3.45	499.63	3.90	500.38	4.41
462.36	3.05	475.44	2.70	492.73	3.00	426.15	3.46	499.82	3.96	500.57	4.43
462.56	3.04	475.63	2.71	492.93	2.96	426.36	3.44	500.19	3.97	500.76	4.55
462.76	3.02	475.83	2.69	$v = 2.906 \text{ см}^3/\text{г}$		426.56	3.45	500.38	3.99	500.95	4.61
462.95	3.03	476.02	2.70	299.31	2.29	426.77	3.46	500.57	4.07	501.14	4.68
463.15	3.02	$v = 2.393 \text{ см}^3/\text{г}$		299.56	2.32	434.34	3.48	500.76	4.27	501.71	5.07
463.34	3.04	470.17	4.13	299.82	2.33	434.54	3.49	500.95	4.48	501.73	5.15
463.54	3.03	470.37	4.12	312.09	2.35	434.75	3.48	501.14	4.49	501.75	5.17
$v = 2.339 \text{ см}^3/\text{г}$		470.56	4.14	312.34	2.36	435.16	3.50	501.33	3.60	501.77	5.25
469.98	4.00	470.76	4.15	327.94	2.37	435.36	3.50	501.52	3.18	501.79	5.41
470.17	4.02	470.95	4.16	328.18	2.36	435.77	3.51	501.71	3.17	501.91	5.65
470.37	4.03	471.15	4.20	328.42	2.37	441.08	3.53	501.90	3.18	501.95	4.14
470.56	4.03	471.34	4.18	409.54	3.01	441.28	3.54	502.09	3.17	501.97	3.82
470.76	4.05	471.54	4.16	409.75	3.03	441.69	3.56	$v = 3.98 \text{ см}^3/\text{г}$		502.09	3.68
470.95	4.06	471.73	4.13	409.96	3.03	441.90	3.55	454.21	4.09	502.28	3.35
471.15	3.75	471.93	4.11	435.76	3.46	452.64	3.69	454.42	4.12	502.47	3.25
471.34	3.15	472.12	4.10	435.96	3.45	452.84	3.71	454.63	4.18	502.66	3.19
471.54	3.18	472.32	4.05	436.16	3.46	453.04	3.73	454.84	4.21	502.85	3.12
471.73	3.14	472.51	4.01	445.06	3.65	455.24	3.80	455.05	4.03	503.04	3.08
471.93	3.15	472.71	3.95	445.26	3.65	455.44	3.84	455.26	3.93	503.23	3.05

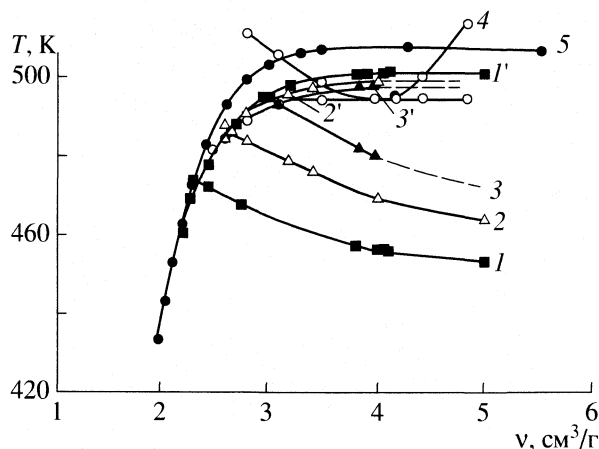


Рис. 1. Кривые сосуществования фаз жидкость – жидкость ( $l-3$ ) и жидкость – газ ( $l'-3'$ ) для составов: 1 и  $l' - 0.120$ ; 2 и  $2' - 0.166$ ; 3 и  $3' - 0.200$ ; 4 –  $0.256$  мол. доли; 5 – чистый гексан.

ния  $C_{V,x}$  для других составов имеют аналогичные зависимости с тем лишь различием, что переход из трехфазного состояния в однофазное (состояние азеотропа) наблюдается на других изохорах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] нами были представлены результаты визуальных исследований фазовых переходов на оптической ячейке высокого давления. Было выяснено, что для составов от 0 до 0.256 мол. доли  $H_2O$  при повышении температуры по изохоре в системе, состоящей из трех фаз (жидкость – жидкость – пар) вначале исчезает граница раздела между жидкими водой и *n*-гексаном при сохраняющейся паровой фазе. При дальнейшем повышении температуры исчезает граница между водно-углеводородным раствором и его паром. Для  $x > 0.256$  мол. доли  $H_2O$  (в частности, 0.347 мол. доли  $H_2O$ ) наоборот, вначале исчезает граница раздела между жидким *n*-гексаном, находящимся поверх воды, и его паром, а при дальнейшем повышении температуры исчезает граница между водой, находящейся на дне ячейки и *n*-гексаном. Для составов 0.827 и 0.950 мол. доли  $H_2O$  был исследован лишь первый фазовый переход, так как второй фазовый переход для этих составов происходил при слишком высоком для оптической ячейки давлении. Первый фазовый переход был аналогичен первому фазовому переходу для состава 0.347 мол. доли  $H_2O$ .

Для каждого состава расстояние между фазовыми переходами жидкость – жидкость и жидкость – газ различно для разных изохор. Оно уменьшается с увеличением плотности. И вот для каждого состава на фазовой диаграмме наблюдается такая плотность (изохора), где происходит пересечение кри-

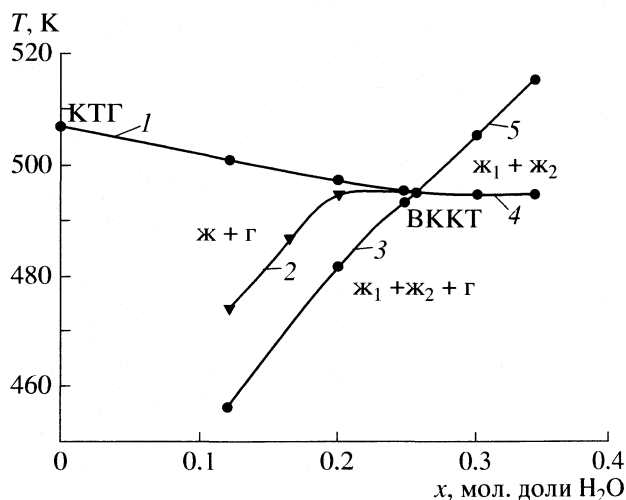


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы *n*-гексан – вода в окрестности низкотемпературной ветви критической линии жидкость – газ; 1 – линия критических точек жидкость – газ, 2 – линия азеотропа, 3 – линия жидкость–жидкость при наличии газовой фазы, 4 – линия жидкость – газ более летучего компонента в присутствии жидкой фазы менее летучего компонента, 5 – линия фазового перехода жидкость – жидкость при отсутствии газовой фазы.

вых фазового равновесия жидкость – жидкость (кривая 1) и жидкость – газ (кривая 1'). По этой изохоре переход происходит сразу из трехфазного состояния в однофазное, а на температурной зависимости теплоемкости наблюдается лишь один скачок (см. табл. 1, рис. 1), что соответствует поведению теплоемкости для однокомпонентного вещества.

Поскольку в точке азеотропа жидкие смеси характеризуются равенством составов жидкой и паровой фаз и при перегонке образуется конденсат того же состава (что также свойственно однокомпонентному веществу), то точку, где одновременно исчезают границы между жидкими и паровой фазой, мы приняли за точку азеотропа. Для разных составов они различны и укладываются на линию, которую можно назвать линией азеотропа. Предельная точка по температуре на этой линии соответствует критической точке азеотропа. По нашим данным, ее параметры:  $x = 0.256$  мол. доли  $H_2O$ ,  $\rho_k = 259.9$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_k = 494.69$  К.

Согласно классификации Скотта и Ван Кониненбурга [8], смесь *n*-гексан – вода относится к третьему типу, по которому линия критических точек жидкость – газ в зависимости от состава  $x$  подразделяется на две ветви. Низкотемпературная ветвь начинается от критической точки чистого *n*-гексана и заканчивается верхней конечной критической точкой (см. рис. 2), параметры которой совпали с параметрами критической точки азеотропа.

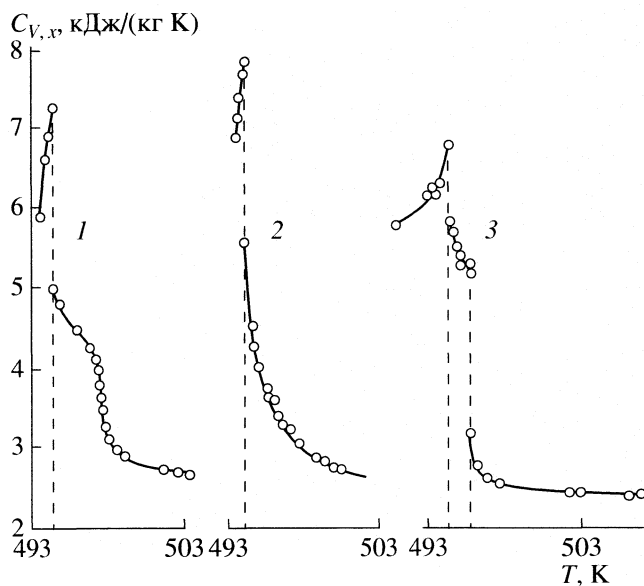


Рис. 3. Зависимости изохорной теплоемкости смеси *n*-гексан – вода для  $x = 0.256$  мол. доли  $H_2O$  в окрестности точки азеотропа по изоходам: 1 – 3.726, 2 – 3.847, 3 – 4.146  $cm^3/g$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $C_{V,x}$  от температуры для 0.256 мол. доли  $H_2O$ . Для изоход 3.726 и 4.146  $cm^3/g$  наблюдаются скачок и аномалия теплоемкости и лишь для одной изохоры (3.847  $cm^3/g$ ) – один, причем, теплоемкость по этой изохоре в зависимости от температуры имеет особенность, соответствующую, согласно теории критических явлений, критической точке азеотропа и верхней конечной критической точке [9]:

Таблица 2. Значения температуры, удельного объема ( $v$ ,  $cm^3/g$ ) и состава ( $x$  – мол. доли  $H_2O$ ) на линии азеотропа

$x$	$T$ , К	$v$
0.120	472.12	2.35
0.166	486.65	2.65
0.200	494.65	3.05
0.256	494.69	3.85

$$C''_{V,x} = 3.209|\tau|^{-0.101 \pm 0.009} + \text{const} -$$

– для гомогенного состояния,

$$C''_{V,x} = 1.984|\tau|^{-0.106 \pm 0.008} + \text{const} -$$

– для гетерогенного состояния.

Параметры состава, удельного объема и температуры линии азеотропа представлены в табл. 2. В справочной литературе [10] для системы *n*-гексан – вода для точки кипения азеотропа приведен состав: 6 мас. % или 0.234 мол. доли  $H_2O$  при 335.15 К. Расхождение с нашими данными, конечно, значительное. Но в тексте к таблицам справочника [10] написано: “Следует отметить, что многочисленные литературные данные об азеотропных смесях (процентном составе, температурах кипения) обнаруживают большие расхождения”.

Таким образом, если наше предположение верно, то для определения состояния азеотропа можно использовать и калориметрические методы исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamilov I.K., Malysheva L.V., Rasulov A.R. et al. // Fluid Phase Equib. 1996. V. 125. P. 177.
2. Kamilov I.K., Stepanov G.V., Shakhbanov K.A. et al. // High. Temp- High. Press. 1997. V. 9. P. 491.
3. Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Мальшева Л.В. // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 35. № 2. С. 228.
4. Kamilov I.K., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M. et al. // J. Chem. Eng. Date. 2001. V. 46. № 6. P. 1556–1567.
5. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А. Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Дагестанский филиал АН СССР. Махачкала, 1989. 196 с.
6. Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Абдурахманов И.М. // Жур. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 90.
7. Степанов Г.В., Расулов А.Р., Милихина Е.И., Атаев Г.М. // Матер. X конф. по теплофизическим свойствам. Приложение к журналу “Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения”. Спецвыпуск. 2002. № 10. С. 58.
8. Van Konynenburg P.H. and Skott R.J. // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.) A 298. 1980. P. 495.
9. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

МОДЕЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ  
С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКОЙ РАССЛОЕНИЯ ЖИДКОСТИ

© 2007 г. К. А. Халдоянниди

Российская академия наук, Сибирское отделение  
Институт неорганической химии, Новосибирск,  
Новосибирский государственный университет  
E-mail: khalid@che.nsk.su

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Рассмотрены модельные диаграммы плавкости тройных систем с нижней критической точкой расслоения жидкости в исходных бинарных системах. Приведен анализ фазовых равновесий, а также представлены политермические разрезы и изотермические сечения в различных межвариантных интервалах.

В тройных системах с экзотермическим химическим взаимодействием, характерным, в основном, для водно-органических систем с водородной связью, а также для атермических растворов с избыточной энтропией, расслоение жидкости сопровождается реализацией нижней критической точки расслоения (НКТР) [1, 2]. Известные типы изобарических  $T-x_1-x_2$ -диаграмм состояния тройных систем с расслоением жидкости установлены для систем с верхней критической точкой расслоения (ВКТР), в случае же систем с НКТР имеются лишь отдельные попытки представления фазовых диаграмм с целью адекватного отображения экспериментальных результатов исследования реальных систем [3, 4].

Недостатком теоретических подходов, включая известные схемы Скрейнемаккера, описывающие возможные контакты областей расслоения со встречными критической и некритической конодами, является некорректность анализа возможного поведения систем с учетом температурной зависимости лишь критических кривых расслоения в тройной системе [5–8]. Очевидно, что возможные фазовые состояния в тройной системе при изменении независимых переменных параметров состояния, в частности, температуры, обусловлены необходимостью учета всех гетерофазных равновесий, связанных с расслоением жидкости. Типы изотермических, частных диаграмм состояния (ЧДС) при таком подходе характеризуются как определенные фазовые состояния системы в межвариантных интервалах, начиная от жидкого (парообразного) и кончая субсолидным [9–11].

В отличие от систем с ВКТР в бинарных системах в тройных системах с НКТР<sup>1</sup> ниже температу-

ры монотектики одновременно появляются трехфазный объем, в котором сосуществуют две жидкости и твердая фаза исходного компонента либо промежуточного соединения и область расслоения жидкости. Следовательно, встреча исходящих из бинарных диаграмм плавкости критических кривых расслоения жидкости с последующим образованием в тройной системе непрерывного двухфазного поля расслоения, вопреки данным работы [4], невозможна, поскольку следствием подобного контакта может быть лишь реализация конечной НКТР. Значит, при анализе возможного поведения системы недостаточно принимать во внимание только ветви бинодали и критические точки расслоения в бинарных диаграммах плавкости, а необходимо учитывать предысторию расслоения и последующие согласованные фазовые состояния системы вплоть до субсолидного.

Предложенные модели диаграмм могут оказаться полезными исследователям при решении практических задач по отображению результатов изучения изобарно-изотермической растворимости в реальных системах. Наличие в исходных бинарных системах областей расслоения жидкости с НКТР приводит к различным вариантам строения  $T-x_1-x_2$ -диаграмм в зависимости от характера распространения области расслоения в тройной системе.

Наиболее распространенные в практике научных исследований реальных систем случаи расслоения связаны с существованием в бинарных диаграммах плавкости невариантных равновесий монотектического типа, хотя возможны и варианты, в которых вместо твердой фазы в невариантном равновесии фигурирует парообразная фаза.

Простейший вариант  $T-x_1-x_2$ -диаграммы состояния тройной системы, приведенный на рис. 1а,

<sup>1</sup> Поле расслоения жидкости находится в бинарной диаграмме плавкости с НКТР ниже температуры линии монотектики.

характеризуется наличием поля расслоения жидкости с НКТР в одной из бинарных систем АВ, причем ниже температуры монотектики в тройной системе формируется трехфазный объем сосуществования твердой фазы и двух жидкостей, ограниченный линейчатými поверхностями, образующими которых являются отрезки линии монотектики. В проекции на рис. 1а сопряженные линии жидкости монотектики и критическая кривая расслоения показаны пунктирной линией, поскольку они находятся в объемной диаграмме под частью объема кристаллизации твердой фазы компонента В.

На изотермических сечениях (рис. 1б) поле расслоения жидкости появляется при температурах ниже линии монотектики и характеризуется существованием конодного треугольника, выражающегося при температуре  $k^0$  в критическую коноду<sup>2</sup> двухфазного поля кристаллизации твердой фазы компонента В.

Отметим, что стороны конодного треугольника  $BL_1L_2$ , как граничные коноды соответствующих двухфазных полей, расположены иначе, нежели в случае аналогичного варианта диаграммы состояния с ВКТР. В ЧДС критическая точка расслоения жидкости ниже температуры НКТР бинарной системы попадает на критическую кривую  $kk^0$  и исчезает вместе с полем расслоения при температуре критической коноды  $k^0$ . Таким образом, при понижении температуры составы жидких фаз сближаются по кривым  $mk^0$  и  $nk^0$  и при температуре критической точки  $k^0$  становятся идентичными. Форма кривых линий изотерм зависит от рельефа поверхности кристаллизации, однако, исходя из характера кривизны линии  $mk^0$ , очевиден ретроградный характер растворимости В по мере понижения температуры вплоть до критической точки  $k^0$ .

Сказанное наиболее отчетливо видно на политермических разрезах (рис. 1в). Разрез 1–1 проходящий от вершины В через критическую точку  $k^0$  характеризует граничное состояние, при котором расслоение жидкости отсутствует и при температуре точки  $k^0$  существует критическая конода. Политермический разрез 2–2 проходит через область расслоения и критическую точку  $k^0$ . В этом случае все кривые сечения линейчатых и граничных поверхностей сходятся в точке  $k^0$ , ниже которой существует область жидкого состояния в определенном интервале температур, в чем можно легко убедиться, если сопоставить этот температурный интервал с соответствующей областью концентраций в изотермическом сечении  $T_3$ .

Разрезы, проходящие от точки на линии низкотемпературного ликвидуса  $te_1$  бинарной системы АВ через критическую точку  $k^0$ , аналогичны,

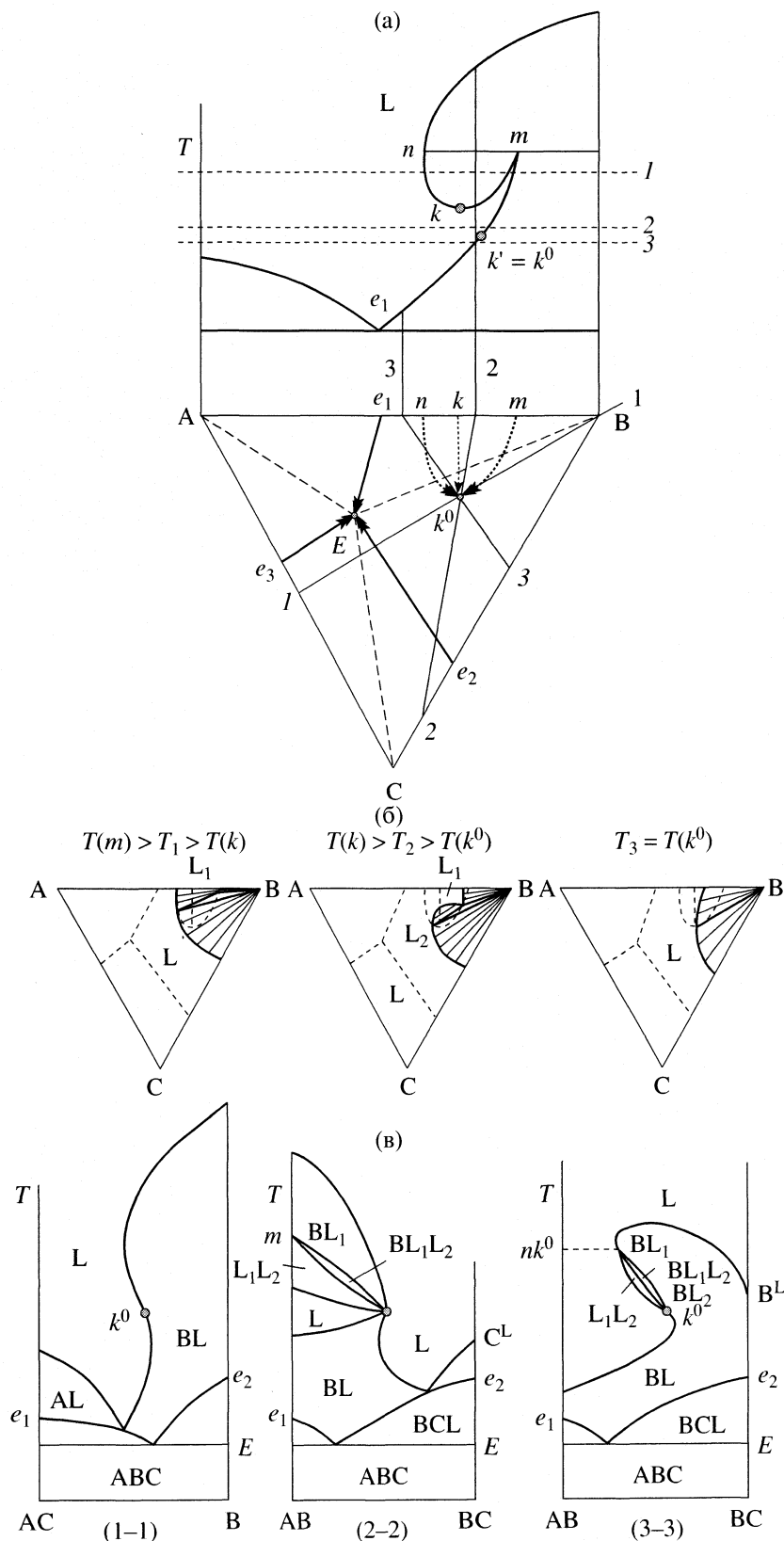
поскольку в этой точке низкотемпературная поверхность соприкасается с высокотемпературной поверхностью кристаллизации В. Политермический разрез 3–3, проходящий от грани АВТ через область расслоения и точку  $k^0$ , дополнительно иллюстрирует специфическую картину фазовых состояний в объемной диаграмме в области расслоения жидкости.

Таким образом, область расслоения находится под фрагментом объема кристаллизации компонента В. Однако кривизна изолиний поверхности ликвидус может оказаться таковой, что точка  $k^0$  будет видна в проекции  $T-x_1-x_2$ -диаграммы. В этом случае в составляющей бинарной системе ВС линия ликвидус будет обращена выпуклостью к ординате ВТ (вогнутостью к полю жидкого состояния), причем изолинии в тройной диаграмме при температурах выше точки  $k^0$  также будут обращены вогнутостью по отношению к жидкости. Однако точка перегиба на кривых изотермической растворимости непременно существует, поскольку метастабильные продолжения линий изотерм не должны попасть в однофазное поле при пересечении в вершине конодного треугольника, т.е. изменение характера кривизны изотерм, связанного с переходом вогнутости к выпуклости кривой, должно происходить при приближении к точке на линии  $nk^0$ . В этом варианте модели диаграммы состояния точка  $k^0$  будет видна и в  $T-x_1-x_2$ -проекции, и в проходящих через нее политермических разрезах. Аналогичная вогнутость поверхности ликвидус в тройной диаграмме может наблюдаться и от линии  $e_1m$ .

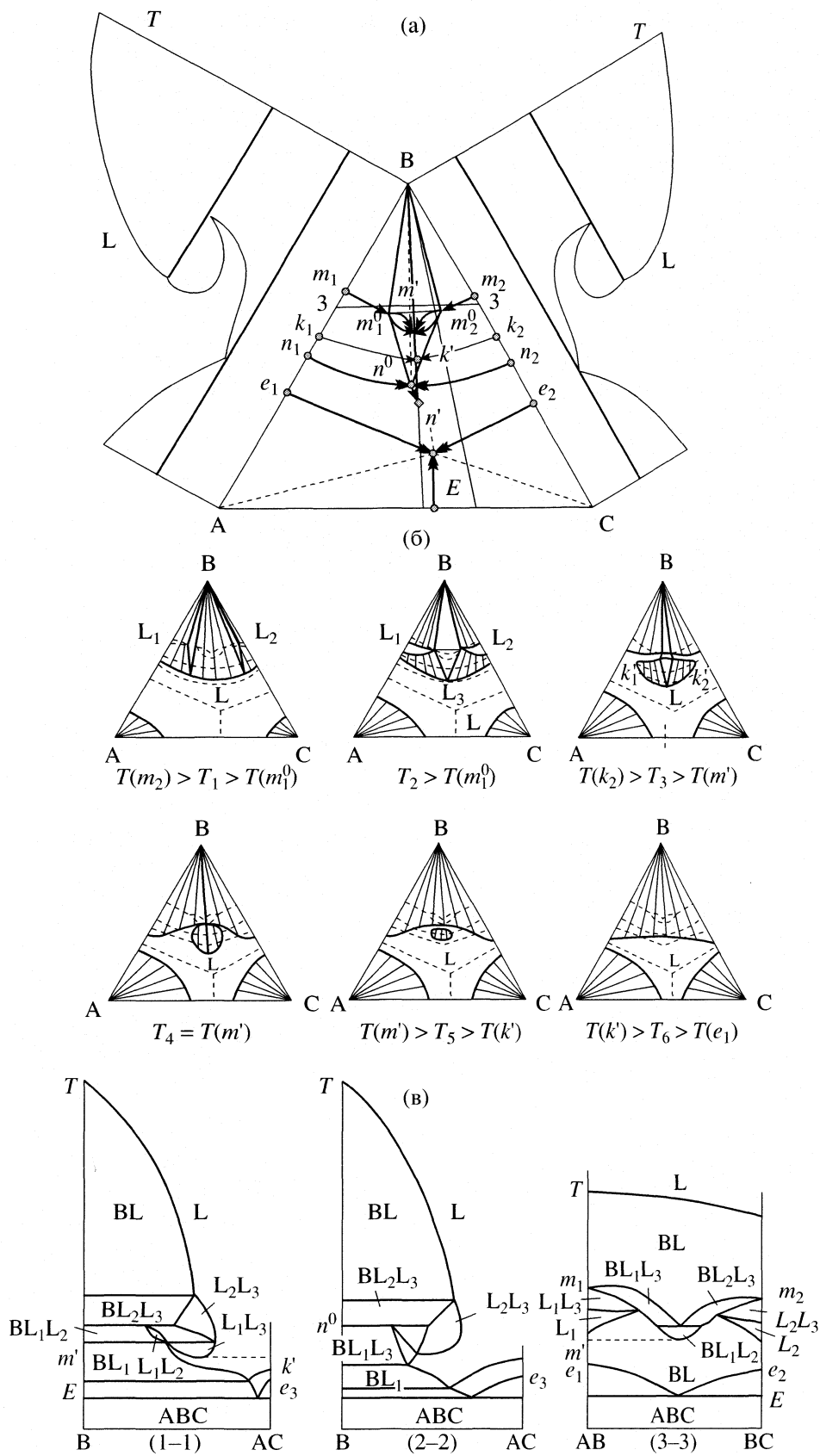
Если области расслоения жидкости с НКТР существуют в двух составляющих тройную диаграмму бинарных системах, то соответствующие отрезки линий монотектики могут образовывать в тройной диаграмме ограниченные области расслоения со стороны двух бинарных систем. Различия в температурах монотектик приводит к возможности формирования непрерывного трехфазного объема сосуществования двух жидкостей и соответствующей твердой фазы. В этом случае указанный объем начинается ниже высокотемпературной монотектики одной из бинарных систем и завершается на линии монотектики другой бинарной диаграммы плавкости. Критическая кривая расслоения жидкости в этом случае также заканчивается на бинарной диаграмме плавкости с низшей НКТР.

Характерной особенностью изотермических сечений такой  $T-x_1-x_2$ -диаграммы плавкости является расположение области расслоения жидкости, которая заканчивается сначала на соответствующей стороне треугольника (сечение грани призмы, представляющей бинарную систему с более высокой температурой монотектики), а затем по мере понижения температуры – критической

<sup>2</sup> Помечена более жирной линией в изотермическом сечении  $T_3$  как одна из конод поля кристаллизации твердой фазы компонента В.



**Рис. 1.**  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -проекция диаграммы плавления с НКТР расслоения жидкости в бинарной системе АВ (а); изотермические сечения (б), политермические разрезы при следующем соотношении температурных инвариантов в системе (в);  $T\{B > m(n) > k > k^0 > C > A > e_2 > e_1 > e_3 > E\}$ , где А, В, С – твердые фазы компонентов системы;  $m, n$  – составы жидких фаз на линии монотектики бинарной системы АВ;  $k$  – критическая точка расслоения жидкости в бинарной системе АВ;  $k^0$  – температура критической коноды в тройной системе.



точкой в поле концентрационного треугольника (сечение критической кривой расслоения жидкости в объемной  $T-x_1-x_2$ -диаграмме).

Однако в зависимости от термодинамических свойств системы в тройной диаграмме плавкости возможно понижение температур обеих монотектик с реализацией невариантного четырехфазного равновесия с участием трех жидкостей и соответствующей твердой фазы:  $V + L_3 = L_1 + L_2$  (рис. 2а).

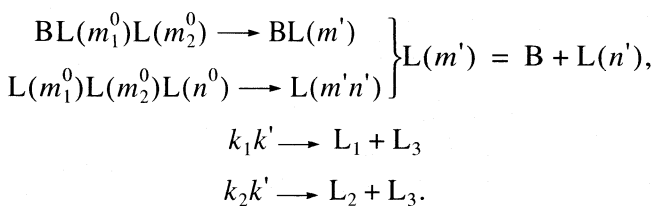
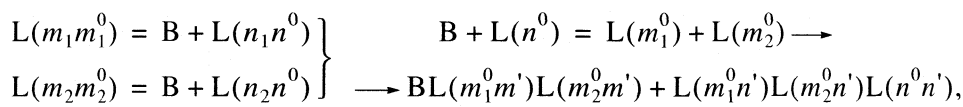
Ниже температуры невариантного равновесия, жидкости меняют свой состав, при этом в ЧДС возникают два треугольника (фрагменты невариантного четырехугольника), в одном из которых сосуществуют две жидкости с твердой фазой В, а в другом – три жидкие фазы соответственно.

При дальнейшем понижении температуры жидкие фазы изменяют свои составы вплоть до достижения температуры линии условно-невариантного равновесия монотектического типа  $m'$ , ниже которой находится наименьшая по температуре критическая точка расслоения жидкости  $k'$ , являющаяся также конечной точкой купола расслоения, обращенного вершиной к плоскости основа-

ния призмы. Т.е., ниже температуры монотектики  $m'$  в объеме призмы существует ограниченная область расслоения жидкости вплоть до минимальной критической температуры расслоения  $k'$ . При анализе обратного процесса, наоборот, выше критической точки  $k'$  вплоть до температуры монотектики  $m'$  появляется область расслоения жидкости. Выше по температуре в результате монотектической реакции по обе стороны от линии монотектики формируется трехфазный объем сосуществования твердой фазы В и соответствующих двух жидких фаз.

При дальнейшем повышении температуры указанные моновариантные объемы, как уже известно, завершаются в плоскости вышеупомянутого невариантного равновесия.

Фазовые превращения в системе наглядно иллюстрирует представленная ниже схема фазовых равновесий, в которой совокупность символов, обозначающих твердые и жидкие фазы, характеризует температурный интервал существования соответствующего комплекса фаз по мере понижения либо повышения температуры (стрелками показано понижение температуры)



В представленном фрагменте схемы фазовых равновесий в тройной системе с двумя бинарными монотектиками и НКТР (см.  $T-x_1-x_2$ -проекцию на рис. 2а) символы под индексом жидкой фазы L обозначают изменение составов сосуществующих фаз в определенном интервале температур, а также составы жидких фаз в условно-невариантном (трехфазном) или невариантном четырехфазном равновесиях.

Изотермические сечения ниже температур бинарных монотектик (изотерма  $T_1$ , рис. 2б) характеризуются наличием двух конодных треугольников, где в равновесии находятся твердая фаза В и соответствующие пары жидких фаз. Изотерма ( $T_2$ ) представляет фазовое состояние системы при температуре невариантного состояния твердой фазы В и трех жидких фаз. На изотермических сечениях ниже температур критических точек бинарных систем в соответствии с условной шкалой температурных инвариантов в поле концентрационного треугольника кроме треугольника расслоения существуют две критические точки, как результат сечения соответствующих пространственных критических кривых расслоения жидкости (изотерма  $T_3$ ). При температуре монотектики в точке  $m'$  жидкие фазы  $L_1$  и  $L_2$  становятся тождественными по составу (изотерма  $T_4$ ), поэтому при

**Рис. 2.**  $T-x_1-x_2$ -проекция диаграммы плавкости с НКТР расслоения жидкости в двух составляющих тройную диаграмму бинарных системах (а), изотермические сечения (б), политермические разрезы (в) при следующем соотношении температурных инвариантов в системе:  $T\{B > m_1(n_1) > m_2(n_2) > A > C > n^0(m_2^0)(m_1^0) > k_1 > k_2 > m'(n') > k' > e_1 > e_2 > e_3 > E\}$ , где  $k'$  – минимальная НКТР в тройной системе,  $m'(n')$  – температура условно-невариантного монотектического равновесия, а  $n^0(m_2^0)(m_1^0)$  – температура невариантного равновесия твердой фазы В и трех жидкостей в тройной диаграмме плавкости.

дальнейшем понижении температуры эти символы в сечениях купола расслоения обозначают уже новую область расслоения жидкости. Ниже линии монотектики  $m'$  в изотермических сечениях реализуется замкнутое поле расслоения жидкости (изотерма  $T_3$ ).

Отметим, что характерная вогнутость кривой растворимости твердой фазы В на изотермических диаграммах рассматриваемой модели ниже температуры критической точки  $k'$  расслоения жидкости (изотерма  $T_6$ ) является, как известно, предвестником близости области расслоения жидкости, которая в случае необходимости при изучении реальных систем может быть достигнута изменением температуры.

В соответствии со строением объемной диаграммы, политермические разрезы трехгранной призмы, проведенные через области расслоения жидкости и невариантный четырехугольник, весьма специфичны (рис. 2в). Отметим политермический разрез 1–1, проходящий по линии условно-невариантного монотектического равновесия  $m'$ , который, очевидно, не является даже частично квазибинарным, поскольку проходит через плоскость невариантного четырехугольника и другие фазовые области. Политермический разрез 3–3 пересекает указанную линию монотектики и проходит через плоскость невариантного четырехугольника, однако в области концентраций, где ниже температуры этого четырехфазного инварианта отсутствует область сосуществования трех жидкостей. На разрезе видно, что выше (по температуре) точки  $m'$  в результате протекания монотектической реакции реализуется трехфазный объем сосуществования  $VL_1L_2$ , а ниже – объем кристаллизации VL, причем поле  $L_1L_2$  отсутствует, поскольку разрез не проходит через концентрационную область расслоения, а с полем  $VL_1L_2$  вплоть до температуры монотектики  $m'(n')$  граничат поля кристаллизации  $VL_1$  и  $VL_2$ .

Из изложенного следует, что образование замкнутого непрерывного двухфазного поля расслоения на изотермических диаграммах возможно лишь в интервале температур монотектики  $m'$  и критической точки  $k'$ , поскольку, как и в случае диаграмм плавкости бинарных систем с НКТР, двухфазная область расслоения жидкости находится ниже температуры линии монотектики. Отметим, что в отличие от диаграмм с ВКТР, сопряженные линии изменения состава сосуществующих фаз монотектики, формирующие трехфазный объем в тройной

системе, не могут пересечься с кривыми кристаллизации двойных эвтектик (пересечение трехфазных объемов в объемной  $T-x_1-x_2$ -диаграмме плавкости). В этом варианте геометрический образ, отображающий четырехфазное равновесие, существовал бы в интервале температур.

Наличие в трех бинарных системах, составляющих тройную диаграмму, областей расслоения жидкости с НКТР, без учета переходных состояний и возможного расслоения тройного раствора с ВКТР, не приводит к возникновению новых четырехфазных инвариантов, связанных с расслоением жидкости.

Представляют несомненный интерес модели  $T-x_1-x_2$ -диаграмм, в которых на бинарных диаграммах плавкости имеются замкнутые области расслоения жидкости с ВКТР и НКТР в различных сочетаниях.

Автор признателен проф. В.М. Валяшко за полезное обсуждение материала статьи и сделанные ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дэфэй Р. Химическая термодинамика / Пер. под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
2. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
3. Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 1087.
4. Журавлев Е.Ф. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 9. С. 3178.
5. Roozeboom H.W.B., Schreinemakers F.A.H. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig: Vieweg, 1913. Heft 3. Teil 2. S. 348.
6. Маркузин Н.П., Сазонов В.П., Чернышева М.Ф. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 10. С. 2215.
7. Маркузин Н.П., Соколов В.А., Сазонов В.П., Филиппов В.В. // Химическая термодинамика и термохимия (Сб.). М.: Наука, 1979. С. 107.
8. Маркузин Н.П., Сазонов В.П., Филиппов В.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2973.
9. Халдояниди К.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1371.
10. Халдояниди К.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1360.
11. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛИКС[4]АРЕНОВ  
С МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2007 г. О. В. Суров\*, Н. Ж. Мамардашвили\*, Г. П. Шапошников\*\*, О. И. Койфман\*

\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ovs@isc-ras.ru

\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.

Установлено, что некоторые каликс[4]арены образуют комплексы с молекулами растворителей, сохраняющие стехиометрический состав при сублимации. Впервые эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенных паров каликс[4]аренов и их комплексов с растворителями в широком температурном интервале. Рассчитано изменение стандартных термодинамических параметров комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу. Найдено, что с ростом конформационной подвижности лиганда увеличивается энтальпийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса, а с уменьшением гибкости и увеличением жесткости – энтропийный.

Термин “каликсарены” определяет класс содержащих полости макроциклических рецепторов, образованных конденсацией фенолов и альдегидов. Каликсарены представляют перспективный класс ароматических “хозяев”, проявляющих повышенную способность к катион-π-взаимодействиям и связыванию небольших нейтральных “гостей”. Интенсивное изучение этого важного класса молекулярных рецепторов в последние два десятилетия значительно увеличило количество и разнообразие заместителей, размещенных на каликсареновой основе [1]. Несмотря на быстрое развитие химии каликсаренов, сделать однозначные выводы о связи их структуры с комплексообразующими свойствами достаточно трудно из-за сложности процессов комплексообразования [2].

Исследование кристаллических структур каликс[4]ареновых хозяев с включенными гостями, изучение взаимодействий хозяин–гость в газовой фазе методами масс-спектропии и данные, полученные методами химии растворов, позволяют сформулировать несколько общих закономерностей. По-видимому, решающим является количество центров комплексообразования хозяина [3], которое определяется стерическими и конформационными факторами. В некоторых случаях конформационная подвижность хозяина должна быть ограничена для повышения стабильности комплекса, а объемные алкильные группы могут препятствовать внедрению гостя вследствие стерических затруднений.

В литературе имеются работы, показывающие связь комплексообразующих свойств каликсаренов по отношению к газообразным гостям с комплексообразованием в растворах. Авторами [4] было про-

ведено связывание газообразных нейтральных гостей твердым монодеоксикаликс[4]ареновым хозяином. Показано, что селективность полости твердого хозяина по отношению к гостю тесно связана с энергией Гиббса комплексообразования в растворе. Степень связывания газообразных гостей твердым хозяином увеличивается в ряду: ацетон  $\approx$   $\text{CH}_2\text{BrCl}$  <  $\text{CH}_3\text{CN}$  <  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Этот порядок согласуется с найденной энергией Гиббса комплексообразования указанных гостей с монодеоксикаликс[4]ареном в растворах  $\text{CCl}_4$ .

Авторы [5] изучали комплексы органических катионов с каликс[*n*]аренами различных конформаций и размера кольца с использованием масс-спектрометрии. Относительные интенсивности пиков показали стабильность комплексов в газовой фазе, но селективность комплексообразования в соответствии с размерами хозяина и гостя значительно отличается от наблюдаемой в растворе, тогда как конформационная селективность, полученная в газовой фазе, соответствует селективности в растворе.

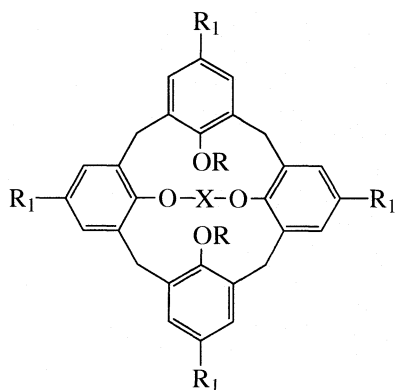
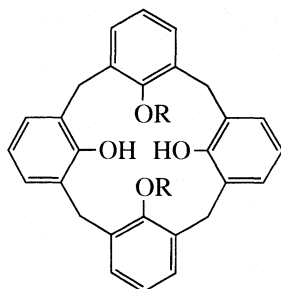
В обзоре [6] рассмотрено применение масс-спектрометрии для изучения взаимодействий каликсаренов и резонциаренов с молекулярными гостями в газовой фазе. Авторы отмечают, что изучение взаимодействий в газовой фазе обеспечивает уникальную информацию о специфике сил супрамолекулярного связывания, учитывающую тонкие структурные моменты, такие как конформационная динамика и стерические затруднения. Инструментальное оформление масс-спектрометрического эксперимента позволило авторам [6] создать равновесие комплексообразования хозяин–гость непосредственно в газовой фазе, но, к

сожалению, не обеспечило информацию ни о кинетике, ни о механизме реакции. Постоянная откатка системы не позволяет измерить текущие концентрации реагентов и, следовательно, определить термодинамические константы комплексообразования хозяин–гость.

Несмотря на большое количество работ, посвященных комплексообразованию каликсаренов с молекулами нейтральных гостей, определение констант и термодинамических параметров комплексообразования остается сложной экспериментальной задачей. Обычно применяемые для этих целей спектральные методы не всегда позволяют оценить силы супрамолекулярного взаимодействия каликсаренового хозяина и нейтрального гостя [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами впервые эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенных паров каликс[4]аренов и комплексов каликс[4]аренов с растворителями в широком температурном интервале. Установка и методика проведения эффузионного эксперимента подробно описаны ранее [8]. Изучены соединения **I**, **II**, **III**, **IV**, **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **II** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **III** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и **IV** · CH<sub>3</sub>OH:



R = H, (**I**)

R = CH<sub>3</sub>, (**II**)

R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (**III**)

R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = *t*-Bu, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. (**IV**)

Соединения **II**, **III**, **IV** были синтезированы из промышленно доступного 25,26,27,28-тетрагид-

роксикаликс[4]арена (**I**) фирмы Aldrich методами, используемыми в классической химии каликс[4]аренов [3, 9–11]. Комплексы **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **II** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **III** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и **IV** · CH<sub>3</sub>OH получены осаждением метанолом из растворов соответствующих каликсаренов в смеси дихлорметан–гексан (1 : 1). Комплекс **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> получен растворением **I** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с последующим упариванием растворителя. Перед эффузионным экспериментом все исследуемые соединения подвергались дополнительной очистке методом фракционной сублимации в высоком вакууме. Для эффузионного эксперимента отбиралась средняя фракция. Отсутствие деструкции и степень чистоты контролировались по спектрам <sup>1</sup>H ЯМР.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР и данные элементного анализа комплексов **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **II** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, **III** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и **IV** · CH<sub>3</sub>OH приведены ранее [8]. Данные элементного анализа комплекса **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

найденно, %: C 71.55; H 3.29; O 13.51. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

вычислено, %: C 68.38; H 5.14; O 12.56.

Термодинамические параметры сублимации изученных соединений рассчитывали по известным формулам:

$$\Delta H_{\text{sub}} = -Rd(\ln p)/d(1/T), \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{sub}} = -RT \ln(p/p_0), \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{sub}} = -d(\Delta G_{\text{sub}})/dT. \quad (3)$$

Здесь *p* – давление пара сублимируемого вещества, Па; *p*<sub>0</sub> = 1.013 × 10<sup>5</sup> Па – атмосферное давление; *T* – температура, К; *R* = 8.314 Дж/(моль К) – газовая постоянная.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости ln*p* исследуемых соединений от обратной температуры. Температурная зависимость давления пара в координатах ln*p* – *T* линейна:

$$\ln p = a + b/T. \quad (4)$$

Параметры линейного уравнения (4), а также средние значения энтальпии и энтропии сублимации исследованных соединений представлены в табл. 1.

Хотя практическое применение химии взаимодействий хозяин–гость развивается для конденсированных фаз, изучение в газовой фазе обеспечивает перспективы более глубокого понимания природы этих взаимодействий с учетом специфики конформационных и сольватационных эффектов. Большая гибкость каликсареновой структуры приобретает большое значение в газовой фазе, где молекулы растворителя не лимитируют свободные конформационные изменения молекулы ка-

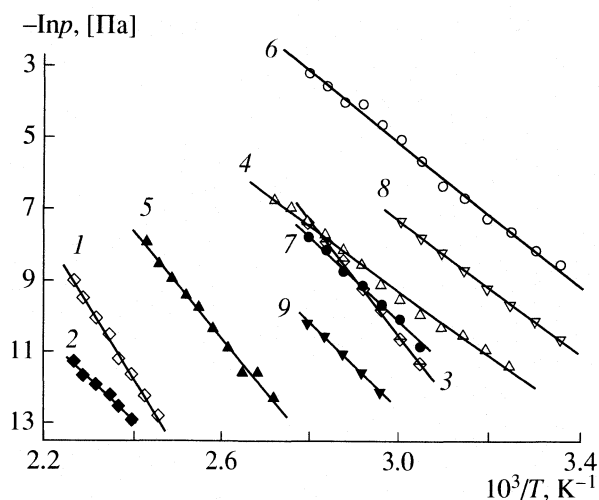


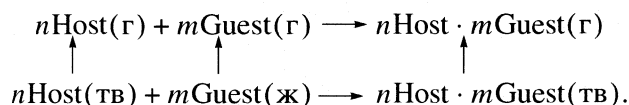
Рис. 1. Температурные зависимости давления пара изученных соединений: 1 – I, 2 – I · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 – I · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 4 – II, 5 – II · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 6 – III, 7 – III · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 8 – IV, 9 – IV · CH<sub>3</sub>OH.

ликсарена. Отрицательный энтропийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса хозяин–гость ослабляет супрамолекулярное взаимодействие с газовой фазе. Следовательно, образованию комплексов в газовой фазе благоприятствуют структуры производных, которые уменьшают гибкость калликсаренового остова. Это уменьшает убыль энтропии, связанную с образованием комплекса, делая его энергетически стабильным [6].

Вторичным эффектом пониженной гибкости лиганда является его повышенная селективность, так как жесткое трехмерное расположение его реакционноспособных мест должно соответствовать расположению реакционноспособных мест гостя, что приводит к более сильному взаимодействию. Увеличение жесткости структуры калик-

сарена достигается различными способами. Один из них – введение объемных заместителей в верхний или особенно в нижний обод молекулы для того, чтобы заблокировать ее структуру в *cone*-конформации. Однако это может привести к тому, что фенольные атомы кислорода калликсарена становятся недоступны для потенциальных гостей, и комплексообразующие свойства лиганда ограничены π-электронами ароматических колец. Другой способ предусматривает наличие жестких мостиков на верхнем или нижнем ободе молекулы калликсарена [6].

Ранее нами было показано, что некоторые калликс[4]арены образуют комплексы с молекулами растворителей, сохраняющие стехиометрический состав при сублимации [8]. Уникальное свойство комплексов калликсаренов сохранять стехиометрический состав позволяет оценить энергетику комплексообразования, используя экспериментальные данные о температурной зависимости давления насыщенного пара. Термодинамический цикл переноса калликсарена, растворителя и комплекса калликсарена с растворителем из конденсированного состояния в газовую фазу можно представить следующим образом:



Отдельные стадии цикла характеризуются соответствующими энтальпиями:

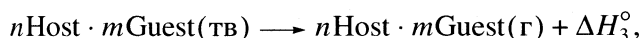
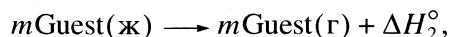
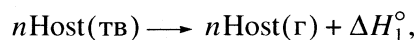
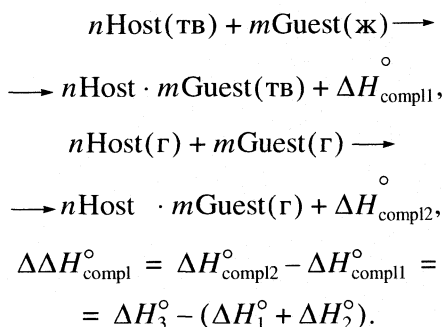


Таблица 1. Регрессионные коэффициенты линейного уравнения (4) и средние значения изменения энтальпии и энтропии сублимации исследованных соединений

Соединение	<i>a</i>	$-b/10^3$	$\Delta H_{\text{sub}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{sub}}$ , кДж/(моль К)
I	35.6 ± 0.6	20.1 ± 0.3	167 ± 2	207 ± 5
I · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15 ± 1	11.7 ± 0.4	98 ± 3	35 ± 5
I · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	36.6 ± 0.9	15.7 ± 0.3	131 ± 3	208 ± 8
II	17.7 ± 0.6	9.0 ± 0.2	75 ± 2	71 ± 5
II · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	28 ± 1	14.7 ± 0.5	122 ± 4	134 ± 10
III	24.6 ± 0.7	9.9 ± 0.2	82 ± 2	109 ± 6
III · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	25 ± 1	11.7 ± 0.4	97 ± 3	118 ± 12
IV	20.8 ± 0.5	9.3 ± 0.2	78 ± 1	75 ± 3
IV · CH <sub>3</sub> OH	24 ± 1.4	12.1 ± 0.5	100 ± 4	100 ± 12

Примечание. Коэффициент корреляции линейных зависимостей (4) лежит в пределах 0.995–0.998. Давление пара *p*, Па.



Здесь Host – каликсарен, Guest – растворитель;  $n\text{Host} \cdot m\text{Guest}$  – комплекс каликсарена с растворителем;  $n$  и  $m$  – стехиометрия комплекса;  $\Delta H_{1,2,3}^{\circ}$  – энтальпия сублимации и испарения соответственно каликсарена, растворителя и комплекса каликсарена с растворителем в стандартных условиях;  $\Delta H_{\text{compl1}}^{\circ}$  и  $\Delta H_{\text{compl2}}^{\circ}$  – стандартные энтальпии комплексообразования в конденсированном состоянии и в газовой фазе соответственно.

Аналогично, согласно закону Гесса, имеем

$$\begin{aligned}
 \Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ} &= \Delta G_{\text{compl2}}^{\circ} - \Delta G_{\text{compl1}}^{\circ} = \\
 &= \Delta G_3^{\circ} - (\Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ}).
 \end{aligned}$$

Таким образом, известные величины  $\Delta H_{1,2,3}^{\circ}$  и  $\Delta G_{1,2,3}^{\circ}$  позволяют рассчитать изменение энтальпии  $\Delta \Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$  и энергии Гиббса  $\Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$  комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу и соответствующее изменение энтропии  $T\Delta \Delta S_{\text{compl}}^{\circ} = \Delta \Delta H_{\text{compl}}^{\circ} - \Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$ . В табл. 2 приведены значения  $\Delta \Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$ ,  $\Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$ ,  $T\Delta \Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$  для исследуемых комплексов.

При расчете в качестве стандартных энтальпий сублимации каликсаренов принимали средние значения соответствующих энтальпий (табл. 1). Энтальпии испарения при 298.15 К *n*-гексана, дихлорметана и метанола составляют соответственно 7.4, 6.8 и 8.94 ккал/моль [12].  $\Delta G^{\circ}$  сублимации каликсаренов рассчитывали с помощью уравнения (2) по давлениям паров, полученным экстраполяцией температурной зависимости на 298.15 К (табл. 1);  $\Delta G^{\circ}$  испарения растворителей рассчитывали по давлениям паров при 298.15 К [12].

Так как энтропия сублимации характеризует увеличения конформационной подвижности молекулы при переходе в газовую фазу, можно экспериментально оценить связь комплексообразующих свойств изученных каликсаренов с их конформационной подвижностью.

Структура лиганда **I** позволяет принимать любую конформацию в газовой фазе – *cone*, *partial cone*, *1,2-alternate*, *1,3-alternate*, чем объясняется его максимальная конформационная подвиж-

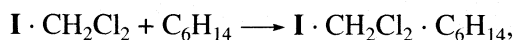
**Таблица 2.** Изменение термодинамических параметров комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу (кДж/моль)

Соединение	$\Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$	$\Delta \Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$	$T\Delta \Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$
<b>I</b> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-19	-98	-80
<b>I</b> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>*</sup>	-43	-96	-54
<b>II</b> · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	19	16	-3
<b>III</b> · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10	-16	-26
<b>IV</b> · CH <sub>3</sub> ОН	11	-15	-26
<b>I</b> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>**</sup>	-24	2	26

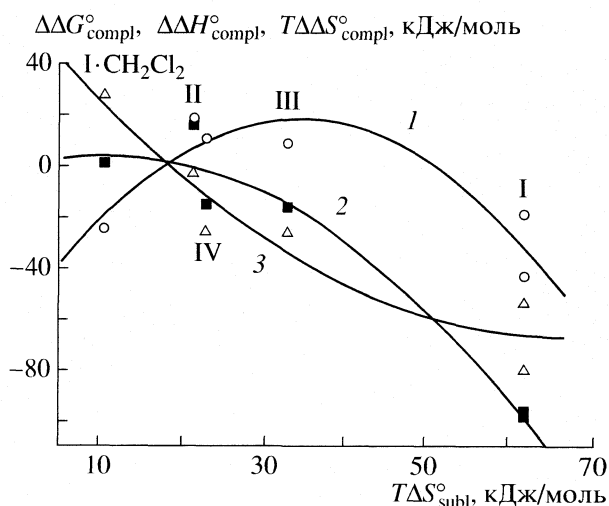
\* Образование по схеме:  $\text{I} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow \text{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ .

\*\* Образование по схеме:  $\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow \text{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ .

ность. Конформационная подвижность комплекса **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, рассматриваемого в качестве лиганда для процесса



минимальна в ряду рассмотренных соединений, вероятно, вследствие образования устойчивого комплекса **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Подвижность **II** намного ниже, чем **I**, видимо, вследствие стерических затруднений, вызванных введением метоксильных групп в нижний обод молекулы. Конформационная подвижность **IV** ниже, чем **III**, по-видимому, вследствие введения *трет*-бутильных групп в верхний обод молекулы. Наличие краун-эфирных мости-



**Рис. 2.** Изменение термодинамических параметров комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу в зависимости от  $T\Delta S_{\text{subl}}^{\circ}$  – изменения энтропии каликсарена–лиганда (**I**, **II**, **III**, **IV** и **I** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) при сублимации; 1 –  $\Delta \Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$ , 2 –  $\Delta \Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$ , 3 –  $T\Delta \Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$ .

ков также уменьшает конформационную подвижность **III** и **IV**.

На рис. 2 показано изменение термодинамических параметров комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу в зависимости от энтропии сублимации соответствующего лиганда. Видно, что с уменьшением конформационной подвижности лиганда ( $T\Delta S_{\text{sub}}^{\circ}$ ) убывает в ряду **I** > **III** > **IV** > **II** > **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) отрицательное изменение энтропии комплексообразования при переносе из конденсированного состояния в газовую фазу  $T\Delta\Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$  уменьшается и принимает положительное значение для **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Как отмечалось выше, большая гибкость калксареновой структуры обуславливает отрицательный энтропийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса хозяин–гость и ослабляет супрамолекулярное взаимодействие в газовой фазе. Однако наряду с ростом энтропии  $T\Delta\Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$  в этом ряду происходит убыль отрицательных значений энтальпии  $\Delta\Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$ , т.е. с уменьшением конформационной подвижности лиганда энтальпийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса убывает. В результате зависимость энергии Гиббса комплексообразования  $\Delta\Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$  от конформационной подвижности лиганда имеет экстремальный характер, причем  $\Delta\Delta G_{\text{compl}}^{\circ} < 0$  для двух крайних случаев – максимальной и минимальной конформационной подвижности.

С ростом конформационной подвижности преобладающим становится энтальпийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса, а с уменьшением подвижности – энтропийный вклад. Образование комплекса **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  +  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  → **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ·  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  сопровождается почти нулевым тепловым эффектом и определяется энтропийным вкладом в энергию Гиббса процесса. Для лигандов **II**, **III** и **IV** изменения энергии Гиббса комплексообразования  $\Delta\Delta G_{\text{compl}}^{\circ}$  имеют небольшие положительные значения, так как отрицательные значения  $T\Delta\Delta S_{\text{compl}}^{\circ}$  не компенсируются отрицательными изменениями энтальпии

$\Delta\Delta H_{\text{compl}}^{\circ}$ . Это свидетельствует о преимущественном комплексообразовании в конденсированном состоянии по сравнению с газовой фазой и является следствием недостаточно жесткой структуры лиганда, что ослабляет взаимодействие в газовой фазе.

Следовательно, при комплексообразовании в газовой фазе необходимо учитывать не только отрицательный энтропийный вклад в энергию Гиббса образования комплекса хозяин–гость, ослабляющий супрамолекулярное взаимодействие, но и энтальпийный вклад, который становится определяющим при увеличении конформационной подвижности лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32055-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ikeda A., Shinkai S. // Chem. Rev. 1997. № 97. P. 1713.
2. Abraham W. // J. Inclus. Phenom. Macrocyclic Chem. 2002. V. 43. P. 159.
3. Ghidini E., Ugozzoli F., Ungaro R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 19. P. 6979.
4. Nirakata M., Yoshimura K., Usui S. et al. // Tetrahedron Lett. 2002. № 43. P. 1859.
5. Inokuchi F., Araki K., Shinkai S. // Chem. Lett. 1994. P. 1383.
6. Vincenti M., Irico A. // Int. J. Mass Spectrom. 2002. V. 214. P. 23.
7. Kunsagi-Mate S., Bitter I., Gruen A. et al. // J. Biochem. Biophys. Methods. 2002. № 53. P. 101.
8. Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Койфман О.И. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 1018.
9. Klenke B., Friederichsen W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1998. V. 998. № 20. P. 3377.
10. Yam V.W.W., Cheung K.L., Yuan L.H. et al. // Chem. Comm. 2000. № 16. P. 1513.
11. van Loon J-D., Arduini A., Coppi L. et al. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5639.
12. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 216 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.11:536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
D,L- $\alpha$ -АЛАНИЛ-ГЛИЦИНА

© 2007 г. С. Н. Гридчин\*, Г. Г. Горболетова\*, Д. Ф. Пырэу\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*\*Ивановский государственный университет

E-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2006 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты протолитических равновесий D,L- $\alpha$ -аланил-глицина при 298.15K и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

Константы ступенчатой диссоциации D,L- $\alpha$ -аланил-глицина (HL) определялись рядом авторов [1–13]. Найденные величины рК хорошо согласуются между собой. Константы ступенчатой диссоциации пептида определены при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами. Концентрационная зависимость рК(I) с достаточной степенью точности может быть аппроксимирована уравнением с одним индивидуальным параметром [14]. В качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации D,L- $\alpha$ -аланил-глицина могут быть приняты следующие величины: рК<sup>°</sup>(H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>) = 3.18 ± 0.03; рК<sup>°</sup>(HL) = 8.35 ± 0.03. В то же время определение тепловых эффектов протолитических равновесий D,L- $\alpha$ -аланил-глицина выполнено только в одной работе [7]. Авторы опубликовали величины изменения энтальпии ( $\Delta H$ (H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>) = 1.7 и  $\Delta H$ (HL) = 45.5 кДж/моль) реакций ступенчатой диссоциации дипептида, найденные методом калориметрического титрования при 298.15K и I = 0.2(KCl). Исследование выполнено при единственном значении ионной силы; влияние концентрации “фоновых” электролитов на процессы кислотно-основного взаимодействия не рассматривалось. Отсутствие информации о концентрационной зависимости термодинамических характеристик обуславливает необходимость дополнительного исследования протолитических равновесий D,L- $\alpha$ -аланил-глицина. Целью настоящей работы является прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов протонирования и нейтрализации указанного дипептида при нескольких значениях ионной силы и определение стандартных термодинамических характеристик соответствующих равновесий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован D,L- $\alpha$ -аланил-глицин квалификации “хр. ч.” фирмы “Reanal” (Венгрия). Растворы дипептида готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Растворы KOH и KNO<sub>3</sub> готовили из реактивов “х.ч.” Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Реактив KNO<sub>3</sub> “ч.д.а.”, используемый для создания ионной силы, предварительно был дважды перекристаллизован из бидистиллята.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра проверяли по теплоте растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литературными данными [15] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра.

Для определения тепловых эффектов протонирования и нейтрализации D,L- $\alpha$ -аланил-глицина использованы две методики. В соответствии с первой измеряли теплоты взаимодействия растворов HNO<sub>3</sub> (0.9470 моль/кг раствора) и KOH (2.9736 моль/кг раствора) соответственно с 0.01 и 0.02 M растворами дипептида. Теплоты протонирования HL и L<sup>-</sup> были измерены при 298.15K и I = 0.1; 0.5; 1.0 моль/л в областях рН 3.8–2.7 и 8.2–7.5, теплоты нейтрализации HL – при I = 0.3, 0.5, 1.0 моль/л в области рН 7.6–9.0. В качестве “фоновых” электролитов использован нитрат калия. По второй методике измерены теплоты смешения раствора HL (0.8936 моль/кг раствора) с 0.1 M раствором HNO<sub>3</sub> (для определения теплового эф-

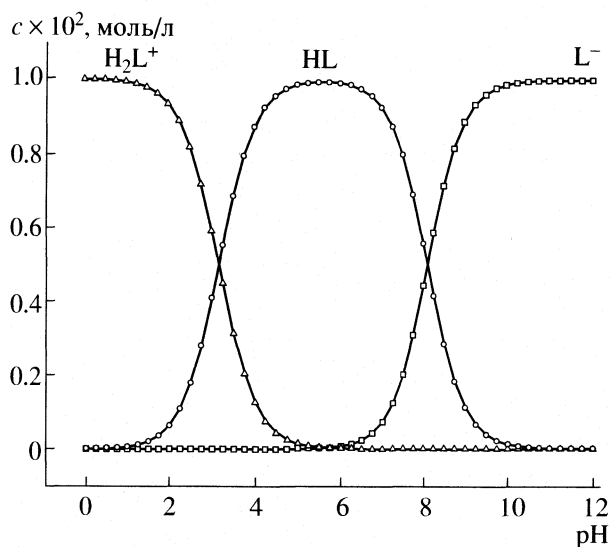
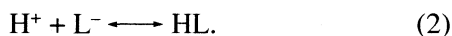
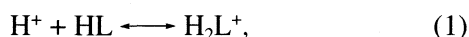


Диаграмма протолитических равновесий D,L- $\alpha$ -аланил-глицина в водном растворе при 298.15 К и  $I = 0.5(\text{KNO}_3)$ .

фекта протонирования HL) и 0.01 М раствором KOH (для определения теплового эффекта нейтрализации HL) при 298.15 К и  $I = 0.5, 1.0 (\text{KNO}_3)$ . Для внесения необходимых поправок определены также теплоты разведения растворов D,L- $\alpha$ -аланил-глицина, азотной кислоты и гидроксида калия в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы. При определении теплот разведения дипептида величину pH раствора электролита устанавливали равным исходному значению pH раствора HL во избежание изменения равновесного состава системы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительное различие в константах ступенчатой диссоциации D,L- $\alpha$ -аланил-глицина позволяет провести независимое калориметрическое определение тепловых эффектов.



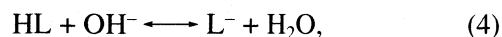
Из диаграммы протолитических равновесий дипептида (рисунок) видно, что тепловые эффекты протонирования частиц  $\text{L}^-$  и HL могут быть найдены как разности соответствующих теплот смешения и разведения:

$$\Delta_{\text{prot}}H = (\Delta_{\text{mix}}H_{\text{H}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{H}})/\alpha_{\text{H}}, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{H}}$  – тепловой эффект смешения раствора  $\text{HNO}_3$  с раствором D,L- $\alpha$ -аланил-глицина в присутствии “фонового” электролита в соответствующей области pH;  $\Delta_{\text{dil}}H_{\text{H}}$  – тепловой эффект разведения раствора  $\text{HNO}_3$  в “фоновом” электролите

при том же значении ионной силы;  $\alpha_{\text{H}}$  – полнота протекания реакций протонирования частиц HL и  $\text{L}^-$ ;  $\Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}) = -828 \pm 110; -1240 \pm 129; -1690 \pm 121$  Дж/моль и  $\Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-) = -45671 \pm 223; -46344 \pm 188; -47191 \pm 247$  Дж/моль при  $I = 0.1; 0.5; 1.0 (\text{KNO}_3)$  соответственно.

Тепловой эффект реакции (2) может быть рассчитан также по тепловым эффектам реакций:



$$\Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}) = (\Delta_{\text{mix}}H_{\text{OH}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{OH}})/\alpha_{\text{OH}}, \quad (6)$$

$$-\Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-) = \Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}) + \Delta_{\text{w}}H, \quad (7)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{OH}}$  – тепловой эффект смешения раствора KOH с раствором D,L- $\alpha$ -аланил-глицина;  $\Delta_{\text{dil}}H_{\text{OH}}$  – тепловой эффект разведения раствора KOH в “фоновом” электролите;  $\alpha_{\text{OH}}$  – полнота протекания реакции нейтрализации HL;  $\Delta_{\text{neut}}H(\text{HL})$ ,  $\Delta_{\text{w}}H$  – тепловые эффекты реакций (4) и (5) (величины  $\Delta_{\text{w}}H$  при соответствующих значениях ионной силы и температуры приведены в работе [16]);  $\Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}) = -10694 \pm 176, -10501 \pm 192, -9789 \pm 163$  Дж/моль и  $\Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-) = -46092 \pm 437, -46399 \pm 444, -46931 \pm 222$  Дж/моль при  $I = 0.3, 0.5, 1.0 (\text{KNO}_3)$  соответственно.

При использовании второй экспериментальной методики тепловые эффекты исследуемых равновесий могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$\Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}) = (\Delta_{\text{mix}}H_{\text{H}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{HL}})/\alpha_{\text{H}}, \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}) = (\Delta_{\text{mix}}H_{\text{OH}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{HL}})/\alpha_{\text{OH}}, \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{H}}$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{OH}}$  – тепловые эффекты смешения раствора D,L- $\alpha$ -аланил-глицина с растворами  $\text{HNO}_3$  и KOH соответственно,  $\Delta_{\text{dil}}H_{\text{HL}}$  – тепловой эффект разведения раствора дипептида в “фоновом” электролите;  $\alpha_{\text{H}}$ ,  $\alpha_{\text{OH}}$  – полнота протекания реакций протонирования и нейтрализации частицы HL;  $\Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}) = -1311 \pm 153, -1816 \pm 152$  Дж/моль,  $\Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}) = -10372 \pm 185, -9433 \pm 206$  Дж/моль и  $\Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-) = -46528 \pm 441, -47287 \pm 255$  Дж/моль при  $I = 0.5; 1.0 (\text{KNO}_3)$  соответственно.

Найденные величины  $\Delta H$  при фиксированных значениях ионной силы (табл. 1) позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики исследуемых равновесий. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов на нулевое значение ионной силы использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [14]

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

$$\Psi(I) = \Psi_1 A_{\text{H}}/(0.49BI^{1/2})^3 + \Psi_2 B_{\text{H}}/(0.49BI^{1/2})^4, \quad (11)$$

$$\Psi_1 = (\chi_2 - 4\chi + 2\ln\chi + 3)/I, \quad (12)$$

$$\Psi_2 = (\chi_2 - 6\chi + 6\ln\chi + 2/\chi + 3)/I, \quad (13)$$

**Таблица 1.** Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах D,L- $\alpha$ -аланил-глицина при 298.15 K и  $I = 0.1-1.0$  (KNO<sub>3</sub>)

Процесс	– $\Delta H$ , кДж/моль				
	$I = 0.1$	$I = 0.2^*$	$I = 0.3$	$I = 0.5^{**}$	$I = 1.0^{**}$
$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L^+$	$0.83 \pm 0.11$	0.94	–	$1.27 \pm 0.10$	$1.74 \pm 0.10$
$2H^+ + L^- \rightleftharpoons H_2L^+$	$46.50 \pm 0.25$	46.83	–	$47.65 \pm 0.19$	$48.86 \pm 0.22$
$H^+ + L^- \rightleftharpoons HL$	$45.67 \pm 0.22$	45.89	$46.09 \pm 0.44$	$46.38 \pm 0.16$	$47.12 \pm 0.20$
$HL + OH^- \rightleftharpoons L^- + H_2O$	–	10.86	$10.69 \pm 0.18$	$10.43 \pm 0.13$	$9.65 \pm 0.13$

Примечание. Значения тепловых эффектов реакций при  $I = 0.2$  рассчитаны по уравнению (10) для сравнения с результатами работы [7]; при  $I = 0.5$  и  $1.0$  приведены средние взвешенные величины из результатов, полученных с использованием альтернативных методик.

**Таблица 2.** Стандартные термодинамические характеристики реакций протонирования некоторых дипептидов в водном растворе ( $I = 0$ , 298.15 K)

Дипептид	$\lg K^\circ$	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль K)
$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L^+$				
Глицил-глицин [17]	$3.16 \pm 0.01$	$18.04 \pm 0.06$	$0.61 \pm 0.14$	$58.5 \pm 0.5$
D,L- $\alpha$ -аланил-глицин	$3.18 \pm 0.03$	$18.15 \pm 0.17$	$0.74 \pm 0.11$	$58.4 \pm 0.7$
D,L- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланин [18]	$3.32 \pm 0.05$	$18.95 \pm 0.29$	$0.76 \pm 0.15$	$61.0 \pm 1.1$
D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланин [19]	$3.12 \pm 0.02$	$17.81 \pm 0.11$	$-1.72 \pm 0.11$	$65.5 \pm 0.5$
$H^+ + L^- \rightleftharpoons HL$				
Глицил-глицин [17]	$8.31 \pm 0.01$	$47.43 \pm 0.06$	$44.19 \pm 0.33$	$10.9 \pm 1.1$
D,L- $\alpha$ -аланил-глицин	$8.35 \pm 0.03$	$47.66 \pm 0.17$	$45.14 \pm 0.22$	$8.5 \pm 0.9$
D,L- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланин [18]	$8.43 \pm 0.03$	$48.18 \pm 0.17$	$45.52 \pm 0.35$	$8.7 \pm 1.3$
D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланин [19]	$8.54 \pm 0.02$	$48.75 \pm 0.11$	$45.89 \pm 0.56$	$9.6 \pm 1.9$

Примечание. Величины термодинамических характеристик глицил-глицина, D,L- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина и D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина получены ранее [17, 18].

$$\chi = 1 + 0.49BI^{1/2}, \quad (14)$$

где  $\Delta H$ ,  $\Delta H^\circ$  – энтальпии реакции соответственно при конечной и нулевой ионных силах,  $A_H$ ,  $B_H$ ,  $B$  – параметры Дебая-Хюккеля,  $b$  – эмпирический коэффициент,  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц. Величины потенциала  $\Psi(I)$  при различных значениях ионной силы и температуры приведены в [14].

Сравнение термодинамических характеристик протолитических равновесий D,L- $\alpha$ -аланил-глицина с соответствующими данными для глицил-глицина [17], D,L- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина [18] и D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина [19] представлено в табл. 2. Процессы протонирования аминогруппы указанных дипептидов характеризуются близкими значениями  $\Delta_{\text{prot}}H^\circ(L^-)$ . При этом изменение величины  $\Delta_{\text{prot}}H^\circ(L^-)$  при переходе от глицил-глицина к D,L- $\alpha$ -аланил-глицину хорошо согласуется с изменением  $\Delta_{\text{prot}}H^\circ(L^-)$  при переходе от глицина ( $-44.19$  кДж/моль [20]) к D,L- $\alpha$ -аланину ( $-45.54$  кДж/моль [21]). Тепловые эффекты  $\Delta_{\text{prot}}H^\circ(HL)$  присоединения протона к COO<sup>-</sup> группе

глицил-глицина, D,L- $\alpha$ -аланил-глицина и D,L- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина практически не отличаются друг от друга, но в то же время существенно отличаются от  $\Delta_{\text{prot}}H^\circ(HL)$  D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина. Эндотермичность процесса протонирования карбоксилатной группы D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина, по-видимому, обусловлена наличием гидрофобных CH<sub>3</sub>-групп в обоих аминокислотных фрагментах дипептида: метильные группы D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина образуют среду с низкой диэлектрической проницаемостью, усиливая тем самым взаимодействие аммоний-катиона и карбоксилат-иона [19, 22].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agoston C., Jankowska T., Sovago I. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1999. P. 3295.
2. Fritzsche M., Elvingson K., Petterson L. // Acta Chem. Scand. 1997. V. 51. P. 483.
3. Kufelnicki A. // Pol. J. Chem. 1991. V. 65. P.17.
4. Яцимирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К. // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 311.
5. Kittl W., Rode B. // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 55. P. 21.

6. *Nair M., Santappa M.* // *Ind. J. Chem.* 1980. V. 19A. P. 672.
7. *Gergely A., Nagypal I.* // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1977. № 11. P.1104.
8. *Salvela R.* // *Finn. Chem. Lett.* 1976. P.81.
9. *Sigel H.* // *Inorg. Chem.* 1975. V. 14. P. 1535.
10. *Feigl P., Mocker D., Dreyer R., Munze R.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. № 9. P. 3269.
11. *Brunetti A., Burke E., Lim M., Nancollas G.* // *J. Solut. Chem.* 1972. V. 1. P. 153.
12. *Bryce G., Pinkerton J., Steinrauf L., Gurd F.* // *J. Biol. Chem.* 1965. V. 240. P. 3829.
13. *Perkins D.* // *Biochem. J.* 1954. V. 57. P.702.
14. Васильев В.П.. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
15. *Parcker W.B.* Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes. Washington NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
16. *Лобанов Г.А., Васильев В.П.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1969. Т.12, № 6. С. 740.
17. *Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т.79, № 8. С. 1390.
18. *Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Гридчин С.Н.* // *Там же.* 2005. Т. 79. № 12. С. 2188.
19. *Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А., Васильев В.П.* // *Там же.* 2001. Т. 75. № 6. С. 1007.
20. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Грудочкин А.В.* // *Теорет. методы описания свойств растворов.* Иваново: Изд. ИХТИ, 1987. С. 87.
21. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // *Журн. общ. химии.* 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
22. *Горболетова Г.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1999. 174 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕННАРД-ДЖОНСОВЫХ ФЛЮИДОВ В ИЗОБАРНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ

© 2007 г. А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, А. В. Малыгин

*Казанский государственный технологический университет*

*E-mail: alklin@kstu.ru*

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.

В рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения предложен эффективный метод расчета производной радиальной функции распределения по температуре в изобарных условиях. Для леннард-джонсовых флюидов вычислены термодинамические коэффициенты расширения, сжатия и давления, а также рассчитаны изобарная и изохорная теплоемкости. Показано, что все рассчитанные величины находятся в хорошем согласовании с известными термодинамическими соотношениями.

Метод молекулярных, или частичных функций распределения берет свое начало с работ Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда, Ивона. Главным результатом этих работ являлось создание метода, который позволял существенно снизить размерность задачи описания термодинамических свойств газов и жидкостей на основе фундаментальной теории ансамблей Гиббса. Оказалось, что определить большинство макросвойств рассматриваемой системы можно не только на основе  $N$ -частичной функции распределения Гиббса, но и функций, зависящих от координат небольшого числа молекул. Например, в изотропном случае при условии, что потенциальная энергия системы  $N$ -частиц может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(r_i, r_j) \quad (1)$$

важной является двухчастичная функция распределения.

Выражение (1) является хорошим приближением для большинства реальных систем [1]. Если взаимодействия между молекулами рассматриваемой системы носят центральный характер, то потенциал межмолекулярного взаимодействия  $\varphi$  и двухчастичная функция распределения будут зависеть только от межмолекулярного расстояния  $r_{ij}$ . В данной работе будут рассматриваться только такие системы, тогда двухчастичная функция распределения обычно называется радиальной функцией распределения (РФР).

Основным уравнением для расчета РФР является интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int_V c(r_{13})h(r_{23})dr_3, \quad (2)$$

где  $h(r)$  – полная корреляционная функция,  $c(r)$  – прямая корреляционная функция,  $\rho$  – числовая плотность; нижние индексы означают условные номера частиц. Функции, входящие в уравнение ОЦ, имеют следующее определение:

$$h(r) = g(r) - 1 = \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{\theta} + \omega(r)\right) - 1,$$

$$c(r) = h(r) - \omega(r) + B(r),$$

где  $g(r)$  – РФР,  $\omega(r)$  – термический потенциал,  $\theta = k_B T$ ,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $B(r)$  – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм. Так как получить явный вид  $B(r)$  невозможно, этот бесконечный ряд аппроксимируют функцией, вид которой во многом определяет точность рассчитываемых макросвойств системы. Вопрос выбора вида аппроксимации, или замыкания уравнения ОЦ является ключевым в данной теории, поэтому известны многочисленные варианты его решения, например в [2–4]. В настоящей работе использовалось замыкание вида:

$$B(r) = -\frac{1}{2} \left( \omega(r) - \alpha \rho^* \frac{\varphi_2(r)}{\theta} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\varphi_2(r) = \begin{cases} \varphi(r_m), & r < r_m \\ \varphi(r), & r \geq r_m \end{cases}$  – притягивающая часть

потенциала межмолекулярного взаимодействия, где  $r_m$  – координата первого минимума потенциала,  $\alpha$  – подстроечный параметр. Это замыкание хорошо зарекомендовало себя при описании различных термодинамических свойств и условий фазового равновесия для систем с центральными межмолекулярными взаимодействиями [5].

Непосредственно через РФР можно выразить следующие термодинамические функции:

внутренняя энергия –

$$E = \frac{3}{2}N\theta + 2\pi N\rho \int_0^{\infty} \varphi(r)g(r)r^2 dr, \quad (4)$$

$$\text{давление} - p_V = \rho\theta - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{dr} g(r)r^3 dr, \quad (5)$$

изотермическая сжимаемость –

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} = \chi_c &= \frac{1}{\rho\theta} \left( 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} h(r)r^2 dr \right) = \quad (6) \\ &= \frac{1}{\rho\theta \left( 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} c(r)r^2 dr \right)}. \end{aligned}$$

Другие термодинамические характеристики можно определить из дифференциальных соотношений Максвелла, при этом важно иметь простую и точную процедуру вычисления производных от соотношений (4)–(6) при различных термодинамических условиях. Среди возможных вариантов построения такой процедуры наиболее удачным оказался способ на основе производных РФР [6]. Например, для определения изохорной теплоемкости из (4) получим:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial \theta} \Big|_V = \frac{3}{2} + 2\pi\rho \int_0^{\infty} \frac{\partial g(r)}{\partial \theta} \Big|_V \varphi(r)r^2 dr, \quad (7)$$

где производная РФР

$$\frac{\partial g(r)}{\partial \theta} = g(r) \left( \frac{\varphi(r)}{\theta} + \theta \frac{\partial \omega(r)}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\theta}$$

определяется из продифференцированного по температуре уравнения ОЦ:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r_{12})}{\partial \theta} \Big|_V &= \frac{\partial c(r_{12})}{\partial \theta} \Big|_V + \\ &+ \rho \int_0^{\infty} \left[ \frac{\partial c(r_{13})}{\partial \theta} \Big|_V h(r_{23}) + c(r_{13}) \frac{\partial h(r_{23})}{\partial \theta} \Big|_V \right] dr_3. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, для одного конкретного состояния последовательно решаются уравнения ОЦ (2) и (8) для определения РФР и ее производной по температуре, а затем по выражению (7) рассчитывается изохорная теплоемкость. Такой метод наиболее просто реализуется для изотермических и изохорных условий, в виду того, что в уравнение ОЦ температура и плотность входят явным образом. Это является следствием того, что состояние термодинамической системы входящей в ансамбль Гиббса задается внешними параметрами (в данном случае объемом), числом частиц и температурой. Однако для практики важными также являются изобарные условия, которые наиболее часто реализуются в аппаратах различных промышленных технологий (например, химической и нефтехимической). В настоящей работе в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения предлагается вариант вычисления производных термодинамических функций в изобарных условиях, которые задаются постоянством некоторого значения давления  $p_0$ .

Рассмотрим задачу определения производных РФР по температуре при постоянном давлении, которые необходимы, например, для расчета изобарной теплоемкости. В зависимости от параметров, которые задают состояние системы, возможны следующие варианты расчета:

– если заданы  $\rho$ ,  $\theta$ , то решается уравнение ОЦ и по выражению (5) определяется давление  $p_0$ ;

– если заданы значения  $p_0$  и  $\rho$  или  $\theta$ , то необходимо решать систему уравнений (2) и (5), для определения неизвестной плотности или температуры.

Далее для известных  $p_0$ ,  $\rho$  и  $\theta$  решается следующая система уравнений, из которой определяются производные РФР и плотности по температуре в изобарных условиях:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r_{12})}{\partial \theta} \Big|_p &= \frac{\partial c(r_{12})}{\partial \theta} \Big|_p + \frac{\partial p}{\partial \theta} \Big|_p \gamma(r_{12}) + \\ &+ \rho \int_0^{\infty} \left[ \frac{\partial c(r_{13})}{\partial \theta} \Big|_p h(r_{23}) + c(r_{13}) \frac{\partial h(r_{23})}{\partial \theta} \Big|_p \right] dr_3, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} \Big|_p = \left[ \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_0^{\infty} \frac{1}{\theta} \frac{d\varphi}{dr} \frac{\partial g(r_{12})}{\partial \theta} \Big|_p r^3 dr - \frac{p}{\theta} \right] / (2ZV_0 - 1),$$

где  $Z_{V_0} = p_0/\rho\theta$  – фактор сжимаемости;  $\chi(r) = h(r) - c(r)$ , выражения для производных от корреляционных функций по температуре легко получаются из их определения в (2) и замыкающего соотношения (3).

Все расчеты в данной работе проводились для систем с потенциалом Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6),$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр молекулы,  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы. В этом случае в замыкании (3) величина  $\alpha = 1.33$ . Решение интегральных уравнений для РФР и  $\left. \frac{\partial g(r_{12})}{\partial \theta} \right|_p$  находилось методом Лабика–Малиевского [7] на интервале, который задавался числом точек  $2^{11}$  с шагом  $\Delta r/\sigma = 0.01$ . При представлении результатов использовались следующие обозначения:  $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ ,  $T^* = \theta/\varepsilon$ ,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $r^* = r/\sigma$ .

Существование уравнения состояния приводит к известной связи между коэффициентом расширения

$$\chi_\alpha = -\left. \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_p,$$

коэффициентом давления

$$\chi_\beta = \left. \frac{1}{p_0} \frac{\partial p}{\partial \theta} \right|_v$$

и коэффициентом изотермической сжимаемости (6) [8]:

$$\chi_\alpha/\chi_c = p_0\chi_\beta. \quad (10)$$

Причем если коэффициент изотермической сжимаемости определять по выражению, полученному из (5):

$$\begin{aligned} \chi_c^{-1} &= \rho \frac{\partial \rho}{\partial p} = \\ &= \theta - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty \left( \frac{2}{\rho} \frac{d\varphi}{dr} g(r) + \frac{d\varphi}{dr} \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \right) r^3 dr, \end{aligned} \quad (11)$$

то выполнение соотношения (10) не будет зависеть от погрешности РФР, которая связана с видом замыкания уравнения ОЦ. Производная  $\left. \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \right|_\theta$

определяется аналогично  $\left. \frac{\partial g(r)}{\partial \theta} \right|_v$  [6]. Таким образом, расхождение между левой и правой частью соотношения (10) будет характеризовать погрешность процедур определения производных. В таблице представлены результаты такой проверки. Видно, что как для сверхкритической ( $T^* = 2$ ), так и субкритических температур ( $T^* = 1$ ), соотноше-

Термодинамические коэффициенты леннард-джонсовых флюидов

$p^*$	$\rho^*$	$\chi_\alpha \varepsilon$	$\chi_c^{-1} \sigma^3/\varepsilon$	$\chi_\beta \varepsilon$	$\chi_\alpha/\chi_c p^* \chi_\beta$
$T^* = 1$					
0.05	0.6994	0.7524	4.3174	65.0118	0.9993
0.1	0.7072	0.7032	4.7677	33.4240	1.0031
0.5	0.7540	0.4976	7.9396	7.9195	0.9977
1	0.7940	0.3921	11.5606	4.5381	0.9988
5	0.9496	0.1940	37.3953	1.4557	0.9966
$T^* = 2$					
0.05	0.0258	0.5643	0.0483	0.5450	1.0003
0.1	0.0535	0.6351	0.0938	0.5956	0.9998
0.5	0.3100	1.0003	0.5496	1.1	0.9995
1	0.4879	0.5593	2.1985	1.2298	0.9999
5	0.7932	0.1681	21.6385	0.7281	0.9989
10	0.9243	0.1131	46.9914	0.5323	0.9985

ние выполняется с хорошей точностью. На рис. 1 приводится поведение производных РФР по температуре в изобарных и изохорных условиях. Видно, что амплитуда осцилляций функции  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_p$  больше чем у  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_v$  (за исключением первой). Кроме того, осцилляции функции  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_p$  находятся в противофазе с осцилляциями РФР. Это естественно объясняется тем, что в изобарных условиях при увеличении температуры плотность системы уменьшается, и ближний порядок при этом “размывается”.

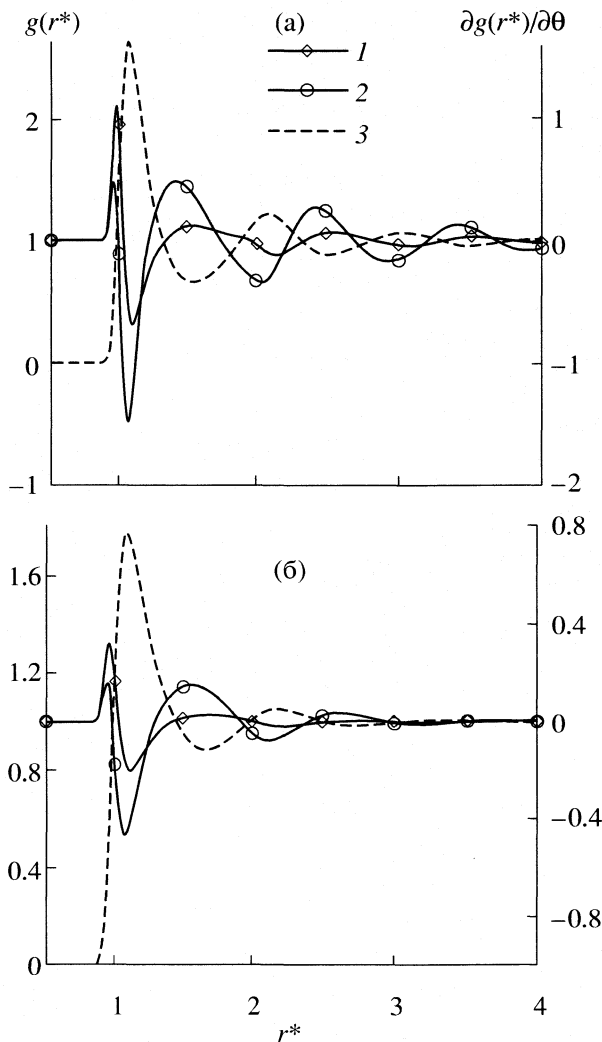
По известной функции  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_p$  несложно определить изобарную теплоемкость:

$$\frac{C_p}{Nk_B} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial H}{\partial \theta} \right|_p = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial E}{\partial \theta} \right|_p - \frac{p}{\rho^2} \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_p, \quad (12)$$

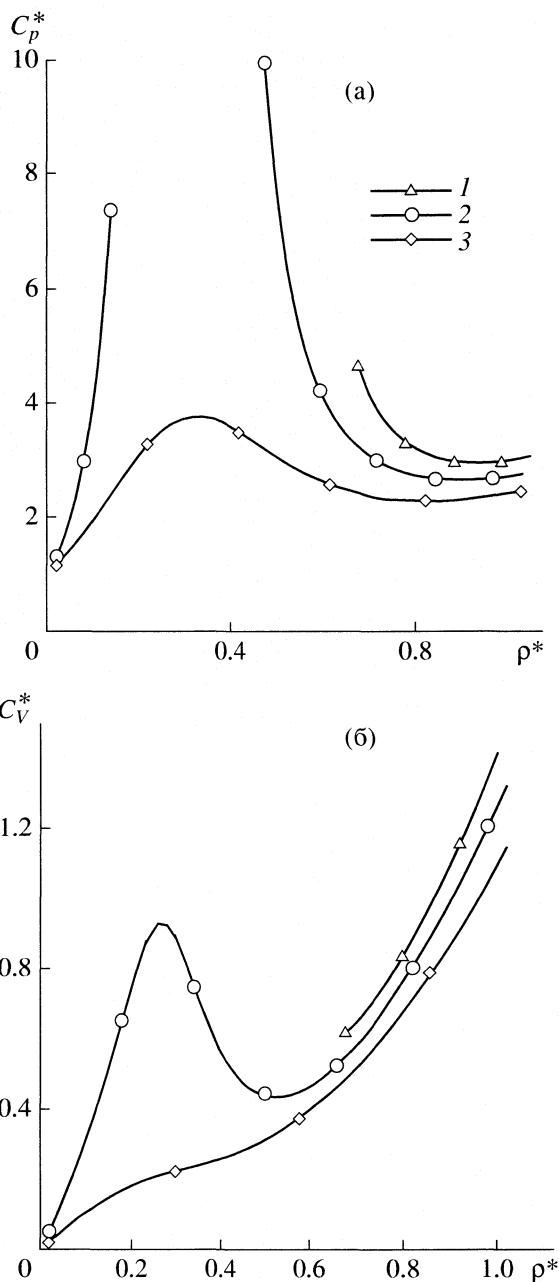
где  $H$  – энтальпия. Учитывая выражение (4) окончательно получим:

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{Nk_B} &= \frac{3}{2} + \rho \int_0^\infty \left. \frac{\partial g(r)}{\partial \theta} \right|_p \varphi(r) r^2 dr + \\ &+ \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_p \left[ 2\pi \int_0^\infty g(r) \varphi(r) r^2 dr - \frac{p}{\rho^2} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета изохорной и изобарной теплоемкости для трех изотерм  $T^* = 1.0$  – субкритической,  $T^* = 2.0$  – сверх-



**Рис. 1.** РФР и их производные по температуре при  $T^* = 1.0$  (а),  $2.0$  К (б) и  $p^* = 1.0$  атм: 1 –  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_V$ , 2 –  $\left. \frac{\partial g(r^*)}{\partial \theta} \right|_p$ , 3 –  $g(r^*)$ .



**Рис. 2.** Поведение изохорной теплоемкости Леннар-Джонсовых флюидов для трех изотерм  $C_p^* = C_p/Nk_B - 3/2$  (а) и  $C_V^* = C_V/Nk_B - 3/2$  (б);  $T^* = 1.0$  (1),  $1.35$  (2),  $2.0$  (3).

критической и  $T^* = 1.35$  близкой к критической ( $T^* \approx 1.33$ ). Видно, что представленные результаты находятся в полном согласии с известными термодинамическими закономерностями в поведении  $C_V$  и  $C_p$ , а также соотношениями между ними [8]. Здесь необходимо заметить, что если метод интегральных уравнений применялся для изучения изохорной теплоемкости газов и жидкостей во многих работах [9, 10], то примеров использования этого метода для определения изобарной теплоемкости в литературе не известно. Поэтому весьма интересным оказался анализ составляющих выражение (13) частей, который показал, что основной вклад в значение изобарной теплоемкости дает член, стоящий с  $\left. \frac{\partial p}{\partial \theta} \right|_p$ , а сама производная определяет сингулярное пове-

дение  $C_p$  в окрестности критической точки. Вклад члена пропорционального  $\rho$  оказывается значимым только в области высоких плотностей, где составляет не более 25% от общего значения изобарной теплоемкости. Кроме того, поведение этого члена в окрестности критической точки так же имеет сингулярность, но в отрицательной области значений.

Таким образом, в данной работе предложен эффективный метод расчета производных РФР

по температуре при изобарных условиях. Этот метод может так же применяться для расчета изобарных производных РФР по другим термодинамическим переменным, например по плотности и составу смеси, что может быть полезно для расчета различных термодинамических свойств газов и жидкостей, исследования термодинамической согласованности замыканий уравнения ОЦ и анализу соответствия поведения рассчитываемых макросвойств фундаментальным термодинамическим соотношениям типа Гиббса–Дюгема.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-18126-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* // Равновесная и неравновесная статистическая механика / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. Т. 1.
2. *Zerah G., Hansen J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2236.
3. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 625.
4. *Kunor Tapas R., Taraphder S.* // Physical Review E. 2005. V. 72. P. 011201.
5. *Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 432.
6. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А.* // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 41.
7. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
8. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991.
9. *Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 257.
10. *Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Саблин Е.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.022.347:546.21

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА  
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ НИКЕЛЬ- И ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННЫХ  
КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА**

© 2007 г. **Е. А. Киселев, Н. В. Проскурнина, В. А. Черепанов**

*Уральский государственный университет, Екатеринбург*

*E-mail: evgenykiselev@el.ru*

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

Исследована кислородная нестехиометрия никель- и железозамещенных кобальтитов лантана составов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.3$ ) и  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в интервале температур 1223–1473 К и парциальных давлений кислорода  $10^{-3}$ –0.21 атм. Установлено, что частичное замещение кобальта на никель (акцепторная примесь) в кобальтите лантана увеличивает дефектность кислородной подрешетки, а замещение на железо (донорная примесь) – уменьшает. Проведен корреляционный анализ экспериментальных зависимостей  $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta)$  с предложенными моделями образования точечных дефектов с учетом образования дефектов Шоттки. Показана взаимосвязь дефектной структуры, парциально-мольных термодинамических характеристик процесса выделения кислорода из кристаллических решеток исследуемых оксидов с природой замещающих примесей (Ni, Fe) в кобальтите лантана.

Кобальтиты, ферриты и никелаты редкоземельных и щелочно-земельных металлов с общей формулой  $\text{ABO}_{3\pm\delta}$  благодаря набору уникальных физико-химических свойств перспективны для практического применения в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов [1, 2], катодов  $\text{CO}_2$ -лазеров [3], кислород-проводящих керамических мембран [4, 5], катализаторов [6–8]. Полифункциональность данных материалов обусловлена высокой стабильностью структуры перовскита, позволяющая в широких пределах варьировать состав по кислороду. Кислородная нестехиометрия тесно связана с электронными дефектами, которые вместе определяют кислородпроводящие и электротранспортные свойства сложных оксидов.

На сегодняшний день достаточно полно исследованы незамещенные кобальтит  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  [9–12] и феррит лантана  $\text{LaFeO}_3$  [13–15], а также их стронцийзамещенные твердые растворы [11, 13, 16–18].

По данным авторов [9] кислородная нестехиометрия кобальтита лантана реализуется по схеме образования вакансий кислорода, беспорядочно распределенных в кислородной подрешетке. Предполагается, что электроны локализованы на ионах кобальта. Установлено [10, 11], что кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) в кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  пропорциональна  $p_{\text{O}_2}^{-0.5}$ , что согласуется с исследованиями кислородной проводимости  $\sigma_{\text{ion}} \sim p_{\text{O}_2}^{-0.46}$

[12]. Для объяснения этих явлений авторами [12] предложена модель, учитывающая локализацию электронных дефектов на атомах кобальта.

По результатам термогравиметрических измерений показано [13], что для монокристаллического образца  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  при 1473 К и  $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$  атм нестехиометрия по кислороду составляет  $<0.015$ . Нестехиометричность по металлическим компонентам феррита лантана можно описать формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , где  $x \sim 7 \times 10^{-4}$ , а  $y$  – пренебрежимо малая величина [13]. Считается, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  диспропорционируют на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , что согласуется с данными по электропроводности  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  [14].

Феррит лантана ( $\text{LaFeO}_{3.18}$ ) может содержать избыточное количество кислорода при 973 К на воздухе [15], которое компенсируется образованием ионов  $\text{Fe}^{4+}$ . При этом избыток кислорода уменьшается с увеличением температуры отжига данного оксида (от 973 К и выше).

Практически отсутствуют данные по кислородной нестехиометрии для твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}(\text{Fe/Ni})_x\text{O}_{3-\delta}$  и моделированию их дефектной структуры. Поэтому в настоящей работе исследована кислородная нестехиометрия сложных оксидов  $\text{LaCo}_{1-x}(\text{Fe/Ni})_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от внешних термодинамических условий – температуры и парциального давления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования кислородной нестехиометрии составов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Me = Ni с  $x = 0.1$  и  $0.3$ ; Me = Fe с  $x = 0.1$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии. Однофазность полученных образцов подтверждали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Кислородную нестехиометрию сложных оксидов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Me – Ni, Fe) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 1223–1473 К и парциальных давлений кислорода  $10^{-3}$ –0.21 атм по методике, описанной в [16]. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии для всех составов определяли прямым восстановлением образцов в токе водорода методом ТГА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным рентгенофазового анализа полученные для исследования образцы составов  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  обладали ромбоэдрической симметрией (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) с параметрами элементарных ячеек (Å):  $a = 5.447(5)$ ,  $c = 13.095(5)$ ;  $a = 5.457(1)$ ,  $c = 13.105(5)$  и  $a = 5.443(7)$ ,  $c = 13.103(4)$  соответственно.

Термогравиметрические исследования показали, что все изучаемые сложные оксиды являются дефицитными по кислороду. Полученные экспериментальные изотермические зависимости  $\delta = f(\lg p_{\text{O}_2})$  статистически обработаны по уравнению

$$\delta = y_0 + A \exp(\lg p_{\text{O}_2}/t), \quad (I)$$

коэффициенты которого представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от логарифма парциального давления кислорода при 1373 К для исследуемых твердых растворов в сравнении с ранее полученными данными для чистого  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  [9] и стронцийзамещенного кобальтита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [19]. Из представленных изотермических зависимостей кислородной нестехиометрии твердых растворов на основе кобальтита лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  с различным содержанием акцепторных (Me – Ni) или донорных (Me – Fe) примесей видно, что замещение кобальта на никель в кристаллической решетке кобальтита лантана увеличивает дефицит по кислороду, а замещение на железо – уменьшает. Это соответствует тому, что никель, как более электроотрицательный элемент по отношению к кобальту, является полностью или частично акцептором электронов ( $\text{Ni}'_{\text{Co}}$ ) и, следовательно, вызывает появление дополнительного количества положи-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (I), аппроксимирующего экспериментальные изотермические зависимости  $\delta = f(\lg p_{\text{O}_2})$  для твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $r^2$  – фактор корреляции)

T, К	$y_0$	A	t	$r^2$
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$				
1223	0.00688	0.00069	1.21383	0.983
1273	0.00719	0.00091	1.1182	0.982
1323	0.00851	0.00132	1.03465	0.994
1373	0.00379	0.00523	1.38292	0.997
1423	0.00178	0.01016	1.53239	0.998
$\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$				
1273	-0.01406	0.02122	3.17399	0.971
1323	-0.01171	0.02018	2.4511	0.966
1373	0.01672	0.00203	0.71132	0.988
1423	0.00302	0.01653	1.41469	0.999
1473	-0.16662	0.18489	5.73408	0.994
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$				
1273	-0.00416	0.00414	3.03959	0.999
1323	-0.00107	0.0017	1.41448	0.998
1373	-0.00197	0.00273	1.37763	0.999
1423	-0.00144	0.00388	1.28586	0.999

тельно заряженных вакансий кислорода  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Железо, как более электроположительный элемент в сравнении с кобальтом, является донорной примесью ( $\text{Fe}'_{\text{Co}}$ ) в кристаллической решетке кобаль-

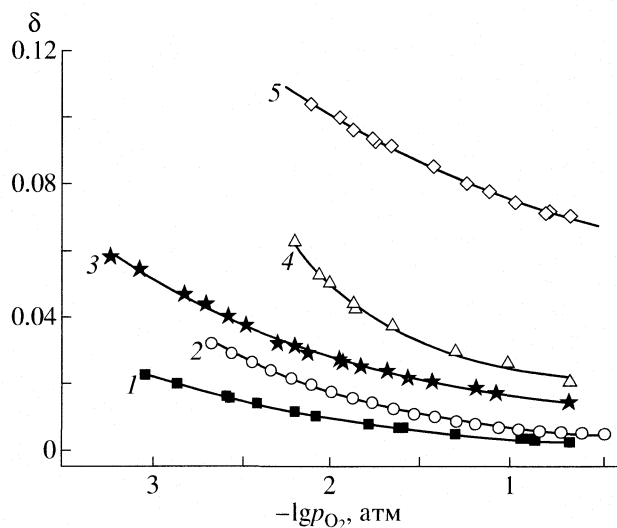
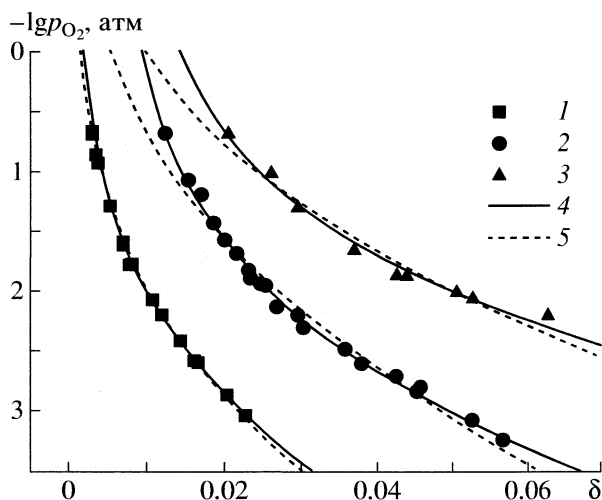


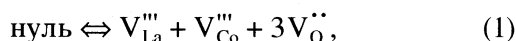
Рис. 1. Зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода для кобальтитов лантана при 1373 К: 1 –  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , 2 –  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  [9], 3 –  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , 4 –  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , 5 –  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [19].



**Рис. 2.** Влияние образования дефектов Шоттки на сходимость модели 1 с экспериментальными данными кислородной нестехиометрии при 1373 К: 1, 2 и 3 – экспериментальные точки для  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  соответственно; 4 – теоретическая кривая с учетом дефектов Шоттки; 5 – теоретическая кривая без учета дефектов Шоттки.

тита лантана и, следовательно, препятствует образованию дефектов в кислородной подрешетке.

С точки зрения квазихимического подхода, дефектная структура подобных сложноокисных систем может быть представлена двумя альтернативными моделями, предложенными в [19]. Одна из моделей предусматривает квазисвободную природу электронных дефектов, другая – предполагает локализацию всех электронных дефектов на атомах переходных  $3d$ -металлов с учетом неразличимости их природы [19]. Данные модели дополнены уравнением реакции образования дефектов Шоттки, что может быть особенно актуальным при достаточно высоких температурах вблизи точки стехиометрии:



где  $V_{\text{La}}'''$ ,  $V_{\text{Co}}'''$ ,  $V_{\text{O}}''$  – вакансии лантана, кобальта и кислорода соответственно.

Общее условие электронейтральности с учетом уравнения реакции (1) запишется в виде равенства:

$$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [Me'_{\text{Co}}] + n = p + [Me'_{\text{Co}}] + 2\delta, \quad (2)$$

где  $[V_{\text{La}}''']$ ,  $[V_{\text{Co}}''']$ ,  $[Me'_{\text{Co}}]$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $[Me'_{\text{Co}}]$  и  $\delta$  – равновесные концентрации соответствующих дефектов  $V_{\text{La}}'''$ ,  $V_{\text{Co}}'''$ ,  $Me'_{\text{Co}}$ ,  $e'$ ,  $h'$ ,  $Me'_{\text{Co}}$  и  $V_{\text{O}}''$ . Уточненные уравнением (1) модель 1 и модель 2 представлены в табл. 2.

На рис. 2 приведены теоретические кривые, полученные из корреляционного анализа экспериментальных зависимостей  $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta)$  при 1373 К по модели 1 с учетом и без учета уравнения (1). Из графика на рис. 2 видно, что разупорядочение по Шоттки в достаточной мере влияет на ход теоретической кривой в особенности для никельзамещенных кобальтитов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$  и  $0.3$ ).

Если принять во внимание природу замещающих кобальт примесей (Ni и Fe) в оксидах  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ , то в рамках модели 2 возможны два варианта. Первый вариант (модель 2а в табл. 2) учитывает полную локализацию электронов на акцепторной примеси ( $\text{Ni}'_{\text{Co}}$ ) и электронных дырок на доноре ( $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Co}}$ ), т.е. весь никель находится в двухвалентном состоянии, а железо – в четырехвалентном в соответствующих твердых растворах  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.3$ ) и  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Во втором варианте (модель 2б в табл. 2) предполагается существование сопряженных равновесий между трехвалентным состоянием и ионизированными дефектами кобальта и примеси.

Согласно исследованиям электрических свойств недопированный кобальтит лантана является полупроводником  $p$ -типа до температуры 1210 К [20], выше которой проводимость кобальтита лантана становится квазиметаллической. Если предположить, что электронная структура чистого  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  и замещенных кобальтитов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  изменяется от состава незначительно при высоких температурах, а проводимость осуществляется за счет квазисвободных электронных дырок, тогда возможна модель 3 (табл. 2).

В результате решения системы нелинейных уравнений, состоящих из констант равновесия реакций дефектообразования, условий электронейтральности дефектов и материального баланса масс (табл. 2), для каждой модели были получены теоретические зависимости в виде функций  $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta)$ . Все математические преобразования были выполнены в программной среде Maple 9, а корреляционный анализ проводили по процедуре “Non-linear curve fitting” в программе Origin 7.5. В качестве критериев сравнения теоретических моделей с экспериментальными данными использовали фактор корреляции  $R^2$  и критерий  $\chi^2$ .

Анализ проведенного моделирования дефектообразования для составов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$  и  $0.3$ ) показал наилучшую сходимость теоретических кривых с экспериментальными данными при высоких температурах (1373–1473 К) для модели 3. При низких температурах наилучшим образом экспериментальные точки описываются: моделью 2а для  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в интервале температур

**Таблица 2.** Модельные представления дефектной структуры кобальтитов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Me – Ni, Fe)

Модель 1	
$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + n = p + 2\delta$	
$\text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + 2e' + (1/2)\text{O}_2,$	$K_1 = \delta/(3 - \delta)n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2},$
нуль $\Leftrightarrow e' + h^\cdot,$	$K_{\text{np}} = np,$
нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}}.$	$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3.$
Модель 2	
$2\text{Me}_{\text{Co}}^\times + \text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow 2\text{Me}'_{\text{Co}} + \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + (1/2)\text{O}_2,$	$K_2 = [\text{Me}'_{\text{Co}}]^2 / [\text{Me}_{\text{Co}}^\times]^2 \delta / (3 - \delta) p_{\text{O}_2}^{1/2},$
$2\text{Me}_{\text{Co}}^\times \Leftrightarrow \text{Me}'_{\text{Co}} + \text{Me}_{\text{Co}}^\cdot,$	$K_{\text{disp}} = [\text{Me}'_{\text{Co}}] [\text{Me}_{\text{Co}}^\cdot] / [\text{Me}_{\text{Co}}^\times]^2,$
нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}},$	$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3,$
$[\text{Me}'_{\text{Co}}] + [\text{Me}_{\text{Co}}^\times] + [\text{Me}_{\text{Co}}^\cdot] = 1.$	$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Me}'_{\text{Co}}] = [\text{Me}_{\text{Co}}^\cdot] + 2\delta.$
Модель 2a	
$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}[\text{Ni}'_{\text{Co}}] = x,$	$\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}[\text{Fe}'_{\text{Co}}] = x,$
$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Ni}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] + 2\delta$	$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Co}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{Fe}_{\text{Co}}^\cdot] + 2\delta$
$[\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}'] = 1 - x$	
$2\text{Co}_{\text{Co}}^\times + \text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow 2\text{Co}'_{\text{Co}} + \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + (1/2)\text{O}_2,$	$K_{2a} = [\text{Co}'_{\text{Co}}]^2 / [\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2 \delta / (3 - \delta) p_{\text{O}_2}^{1/2},$
$\text{Co}_{\text{Co}}^\times + \text{Co}_{\text{Co}}^\times \Leftrightarrow \text{Co}'_{\text{Co}} + \text{Co}_{\text{Co}}^\cdot,$	$K'_{\text{disp}} = [\text{Co}'_{\text{Co}}] [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] / [\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2$
нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}}.$	$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3.$
Модель 2b	
$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$
$2\text{Ni}_{\text{Co}}^\times + \text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow 2\text{Ni}'_{\text{Co}} + \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + (1/2)\text{O}_2,$	$2\text{Co}_{\text{Co}}^\times + \text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow 2\text{Co}'_{\text{Co}} + \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + (1/2)\text{O}_2,$
$\text{Ni}_{\text{Co}}^\times + \text{Co}_{\text{Co}}^\times \Leftrightarrow \text{Ni}'_{\text{Co}} + \text{Co}_{\text{Co}}^\cdot,$	$\text{Co}_{\text{Co}}^\times + \text{Fe}_{\text{Co}}^\times \Leftrightarrow \text{Co}'_{\text{Co}} + \text{Fe}_{\text{Co}}^\cdot,$
нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}}.$	нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}}.$
$K_{2b} = [\text{Ni}'_{\text{Co}}]^2 / [\text{Ni}_{\text{Co}}^\times]^2 \delta / (3 - \delta) p_{\text{O}_2}^{1/2},$	$K'_{2b} = [\text{Co}'_{\text{Co}}]^2 / [\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2 \delta / (3 - \delta) p_{\text{O}_2}^{1/2},$
$K_{\text{distr}1} = [\text{Ni}'_{\text{Co}}] [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] / [\text{Ni}_{\text{Co}}^\times] [\text{Co}_{\text{Co}}^\times],$	$K_{\text{distr}2} = [\text{Co}'_{\text{Co}}] [\text{Fe}_{\text{Co}}^\cdot] / [\text{Co}_{\text{Co}}^\times] [\text{Fe}_{\text{Co}}^\times],$
$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3,$	$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3,$
$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Ni}'_{\text{Co}}] = [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] + 2\delta,$	$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Co}'_{\text{Co}}] = [\text{Fe}_{\text{Co}}^\cdot] + 2\delta,$
$[\text{Ni}'_{\text{Co}}] + [\text{Ni}_{\text{Co}}^\times] = x, [\text{Co}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\times] = 1 - x$	$[\text{Fe}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{Fe}_{\text{Co}}^\times] = x, [\text{Co}'] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\times] = 1 - x$
Модель 3	
$3[V_{\text{La}}'''] + 3[V_{\text{Co}}'''] + [\text{Me}'_{\text{Co}}] = p + 2\delta$	
$2h^\cdot + \text{O}_\text{O}^\times \Leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\ddot{\cdot}} + (1/2)\text{O}_2,$	$K_3 = K_1 / K_{\text{np}}^2 = \delta / (3 - \delta) p^2 p_{\text{O}_2}^{1/2},$
$\text{Me}_{\text{Co}}^\times \Leftrightarrow \text{Me}'_{\text{Co}} + h^\cdot,$	$K_h = (K_2 / K_3)^{1/2} = [\text{Me}'_{\text{Co}}] / [\text{Me}_{\text{Co}}^\times] p,$
нуль $\Leftrightarrow V_{\text{La}}''' + V_{\text{Co}}''' + 3V_{\text{O}}^{\ddot{\cdot}}.$	$K_S = [V_{\text{La}}'''] [V_{\text{Co}}'''] \delta^3.$
$[\text{Me}'_{\text{Co}}] + [\text{Me}_{\text{Co}}^\times] = 1$	

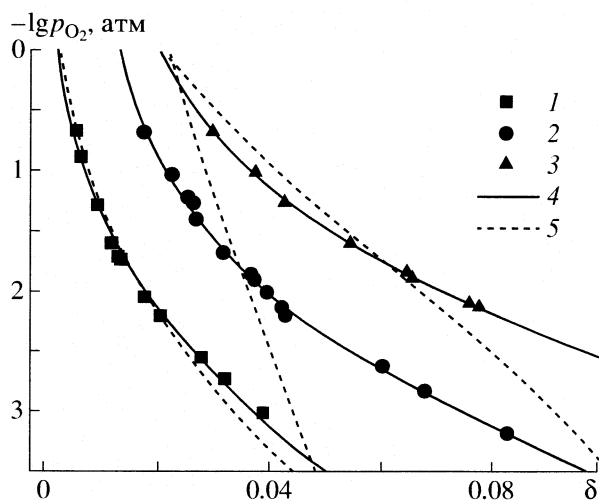


Рис. 3. Результаты обработки термогравиметрических данных при 1423 К по модели 2 и модели 2в: 1, 2 и 3 – экспериментальные точки  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , и  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  соответственно, 4 – модель 2, 5 – модель 2в.

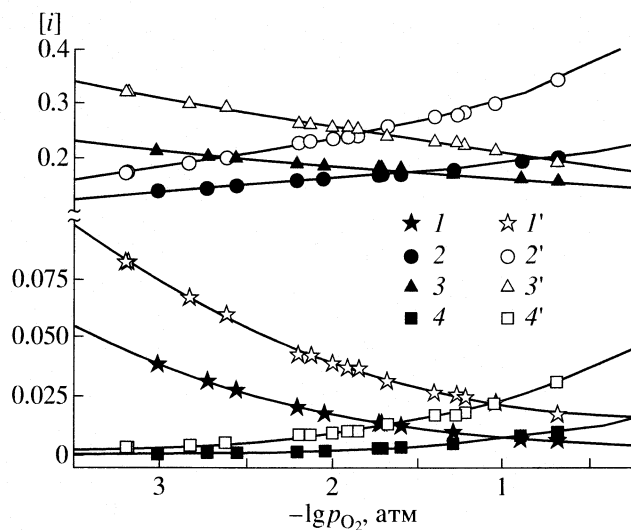


Рис. 4. Изотермические зависимости концентрации  $i$ -тых дефектов от парциального давления кислорода при 1423 К по модели 3: 1, 1' –  $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \equiv \delta$ , 2, 2' –  $[\text{h}^{\bullet}] \equiv p$ , 3, 3' –  $[\text{Me}'_{\text{Co}}]$ , 4, 4' –  $[\text{V}_{\text{La}}^{\text{IV}}] = [\text{V}_{\text{Co}}^{\text{IV}}]$ ; 1–4 –  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , 1'–4' –  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

1223–1323 К, а для  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  – при 1323 К и моделью 2в для  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  при 1273 К. Следует отметить, что модель 1 и модель 2 также неплохо описывают массив экспериментальных данных, но с меньшей сходимостью по критериям  $R^2$  и  $\chi^2$ . Для замещенного железом кобальтита лантана  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , при низких температурах (1273–1323 К) наиболее удачно экспериментальные зависимости  $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta)$  описывает модель 2в без учета дефектов Шоттки, тогда как при высоких температурах с одинаковой степенью корреляции (одинаковые значения  $R^2$  и  $\chi^2$ ) аппроксимируют все остальные модели. В качестве примера, на рис. 3 представлены результаты обработки термогравиметрических данных при 1423 К по модели 2 и модели 2в для исследуемых образцов.

Корреляционный анализ представленных моделей равновесия точечных дефектов с экспериментальными изотермическими зависимостями

$\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta)$  позволяет рассчитать зависимости концентрации дефектов от парциального давления кислорода в рамках одной модели. На рис. 4 приведены зависимости концентрации дефектов от парциального давления кислорода для твердых растворов  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) согласно модели 3. Температурные зависимости констант равновесия образования дефектов от температуры представлены в табл. 3.

Большое значение для анализа дефектной структуры имеет определение энергетических характеристик процессов дефектообразования при изменении парциального давления кислорода:

$$\begin{aligned} n\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta} &= \\ &= 0.5\text{O}_2 + n\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta-1/n}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $n \rightarrow \infty$ .

Таблица 3. Коэффициенты температурных зависимостей констант равновесия дефектообразования  $\lg K_i = A_i - 10^4 \times B_i/T$  для твердых растворов  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Me	T, К	$A_S$	$B_S$	$A_{\text{distr}}(A'_{\text{distr}})$	$B_{\text{distr}}(B'_{\text{distr}})$	$A_2(A_{2a})$	$B_2(B_{2a})$
Fe	1223–1423	76.7485	12.4119	19.4066	2.9519	19.5578	3.4327
Ni	1223–1323	-5.3349	0.3700	(10.5610)	(1.3358)	(16.1479)	(2.5527)

Рассчитанные зависимости стандартных парциально-мольных энтальпий:

$$\Delta \bar{H}^\circ = -\frac{R}{2} \left[ \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial (1/T)} \right]_\delta \quad (4)$$

и парциально-мольных энтропий:

$$\Delta \bar{S}^\circ = \frac{R}{2} \left[ \frac{\partial (T \ln p_{O_2})}{\partial T} \right]_\delta \quad (5)$$

для процесса (3) от величины кислородной нестехиометрии представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что процесс выделения кислорода из кристаллической решетки кислороддефицитных фаз (3) энергетически более выгоден для никельзамещенных кобальтитов (акцепторная примесь), чем для замещенного железом (донорной примесью) кобальтита. Полученные зависимости  $\Delta \bar{H}^\circ = f(\delta)$  также находят объяснение при рассмотрении энергий связи металл-кислород – энергия связи в ряду Ni–O, Co–O, Fe–O увеличивается [21].

Поскольку энтропия определяет степень упорядочения кислорода в кристаллической решетке, то для оксидов с акцепторной примесью (более нестехиометричных, т.е. более разупорядоченных по кислороду) значение изменения энтропии будет меньше, чем для оксидов с донорной примесью, имеющих более стехиометричную по кислороду кристаллическую решетку.

Наблюдаемые изгибы с последующим насыщением на зависимостях  $\Delta \bar{H}^\circ = f(\delta)$  и  $\Delta \bar{S}^\circ = f(\delta)$  для никельзамещенных кобальтитов  $LaCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  и  $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$  при  $\delta \approx 0.02$  и  $\delta \approx 0.04$  соответственно могут быть связаны со сменой механизма дефектообразования при температурах выше 1373 К согласно ранее рассмотренному модельному анализу. В частности, при переходе от модели 2а к модели 3 происходит полная делокализация электронных дырок  $h^\cdot$ , которые при более низких температурах были локализованы на атомах кобальта  $Co_{Co}$ . Линейный характер поведения данных зависимостей для твердого раствора  $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ , вероятнее всего, свидетельствует о незначительных изменениях дефектной структуры с увеличением температуры.

Таким образом, проведенный анализ дефектной структуры и термодинамических характеристик иллюстрирует возможные изменения дефектной структуры с увеличением температуры: во-первых, переход от частичной до полной ионизации примесных дефектов в соответствии с их природой и дальнейшей делокализацией электронных дырок; во-вторых, возрастание роли собственных атомных

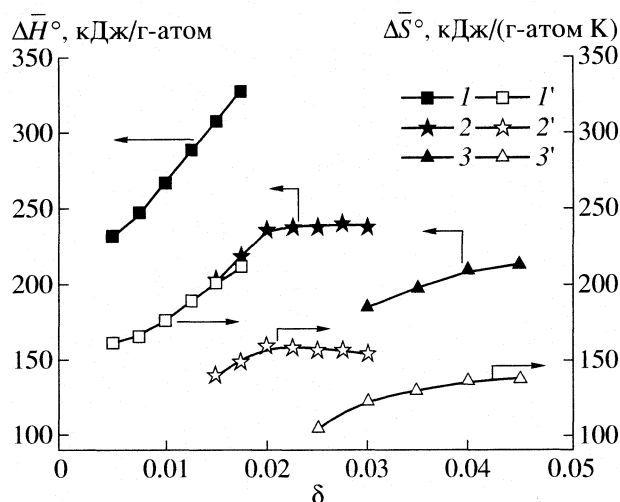


Рис. 5. Зависимости парциально-мольных энтальпий (1–3) и энтропий (1'–3') процесса выделения кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу от величины кислородной нестехиометрии в сложных оксидах  $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$  (1),  $LaCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  (2),  $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$  (3).

дефектов, в частности дефектов Шоттки. Для более детального описания равновесия дефектов требуются дополнительные исследования по электропроводности и термо-Э.Д.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов № 05-03-32477 и 07-03-96079).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dokiya M.* // Solid State Ionics. 2002. V. 152. P. 383.
2. *Chiba R., Yoshimura F., Sakurai Y.* // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 281.
3. *Петров А.Н., Лунатов Н.И., Зыбин Д.И.* // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 294.
4. *Bouwmeester H.J.M.* // Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141.
5. *Atkinson A., Ramos T.* // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 129.
6. *Ganguly P.* // Indian J. Chem. 1976. V. 15A. P. 280.
7. *Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka Y. et al.* // J. Catalysis. 1990. V. 121. P. 432.
8. *Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al.* // React. Kinet. Catal. 1994. V. 53. № 1. P. 223.
9. *Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 630.
10. *Seppanen M., Kyto M., Taskinen P.* // Scand. J. Met. 1980. V. 9. № 1. P. 3.

11. Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 80. P. 102.
12. Chen C.H., Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. // *J. Appl. Electrochem.* 1997. V. 27. P. 71.
13. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K. // *J. Solid State Chem.* 1985. V. 58. P. 257.
14. Mizusaki J., Sasamoto T., Cannon W.R., Bowen H.K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. № 8. P. 363.
15. Tascon J.M.D., Fierro J.I.J., Tejuca I.J. // *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 1985. V. 81. № 10. P. 2399.
16. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya. // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 87. P. 69.
17. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // *Solid State Ionics.* 1997. V. 96. P. 21.
18. Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. // *Solid Oxide Fuel Cells VI*/Ed. by S.C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington, NJ, 1999. PV 99-17. P. 404.
19. Аксенова Т.В., Петров А.Н., Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 8. С. 1.
20. Raccach P.M., Goodenough J.B. // *Phys. Rev.* 1967 V. 155, P. 932.
21. Резницкий Л.А. // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 3. С. 572.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 577.16:66.06

СИНЕРГИЗМ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АСКОРБИНОВОЙ  
И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2007 г. Н. Я. Мокшина\*, О. В. Ерина\*\*, О. А. Пахомова\*, Р. В. Савушкин\*\*

\*Воронежская государственная технологическая академия

\*\*Воронежский государственный университет

E-mail: nadya@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2006 г.

Установлены коэффициенты распределения аскорбиновой и никотиновой кислот в системах водно-солевой раствор – бинарная смесь гидрофильных растворителей (бутиловый спирт, этилацетат, бутилацетат), высаливатели – хлорид и сульфат натрия. Интерпретирован синергетический эффект, рассчитаны коэффициенты синергетности, константы образования комплексов и сольватные числа.

Изучение межфазного распределения веществ в системах вода – синергетические смеси растворителей позволяет устанавливать не только величины, непосредственно характеризующие процесс экстракции (коэффициенты распределения, степень извлечения, термодинамические параметры), но и состав и константы образования комплексов в органической фазе. Применение синергических смесей растворителей часто приводит к значительному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с аддитивными величинами, что может быть применено для повышения эффективности экстракционного извлечения и концентрирования органических веществ разных классов [1–3].

Синергизм объясняется различными причинами: отклонением свойств смеси растворителей от законов Рауля, изменением степени ассоциации одного из компонентов смеси, взаимодействием растворителей друг с другом. Одна из основных причин синергизма – образование комплексов распределяемого вещества с обоими компонентами смеси растворителей [4, 5]. С целью повышения эффективности экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот нами применены бинарные смеси растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию проводили по известной методике [6]. В градуированные пробирки с шлифованными пробками помещали 20 см<sup>3</sup> водно-солевого раствора анализируемой кислоты, 2 см<sup>3</sup> органического растворителя и экстрагировали на вибросмесителе. Предварительно установлено, что межфазное равновесие достигается в течение 3–5-минутной экстракции. После расслаивания системы (~3 мин) измеряли отношение объемов равновесных фаз ( $r = V_B/V_O$ ), которые изменялись вследствие

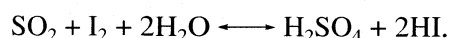
частичной растворимости экстрагентов в воде. Исходные концентрации аскорбиновой и никотиновой кислот ( $c_{исх}$ ) 0.01 и 0.02 мг/см<sup>3</sup> соответственно. В качестве экстрагентов применяли растворители с повышенной растворимостью в воде (бутиловый спирт, этилацетат, бутилацетат).

С целью выделения органической фазы в водный раствор кислот до экстракции вводили высаливатель. Для этого готовили насыщенные растворы хлорида (6.0 моль/дм<sup>3</sup>) или сульфата (0.3 моль/дм<sup>3</sup>) натрия. Объемные соотношения компонентов смесей выбирали с таким расчетом, чтобы сумма мольных долей обоих растворителей равнялась единице. Экстракцию индивидуальными растворителями и их бинарными смесями проводили в идентичных условиях: соотношение объемов фаз ( $r = 10:1$ ), количество высаливателя, рН 5.5–5.8, температура  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Концентрации распределяемых кислот в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом по собственному светопоглощению аскорбиновой и никотиновой кислот в УФ-области спектра (265 и 262 нм соответственно) [7, 8]. Коэффициенты распределения кислот ( $D$ ) рассчитывали как отношение их равновесных концентраций в водной ( $c_B$ ) и органической ( $c_O$ ) фазах по уравнению:

$$D = c_O/c_B, \quad (1)$$

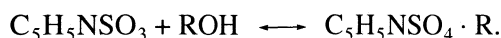
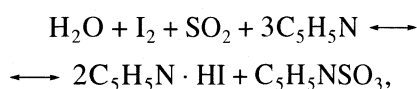
где  $c_O = (c_{исх} - c_B)r$ . Содержание воды в органической фазе находили методом Фишера [9], основанным на восстановлении иода сернистым ангидридом в присутствии воды:



**Таблица 1.** Коэффициенты распределения аскорбиновой и никотиновой кислот в системах водно-солевой раствор – бинарная смесь растворителей

Смесь растворителей	Высаливатель	$x_2$ , мол. доли				
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
Аскорбиновая кислота						
Бутиловый спирт – этилацетат	NaCl	8.0	9.2	13.4	22.1	26.0
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	5.8	8.3	12.0	14.7	15.9
Бутиловый спирт – бутилацетат	NaCl	2.8	4.5	11.5	19.1	20.0
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	2.5	3.6	7.4	9.8	11.2
Никотиновая кислота						
Этилацетат – бутиловый спирт	NaCl	5.9	7.9	9.4	14.8	15.6
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	5.4	7.2	9.5	11.7	12.4
Бутилацетат – бутиловый спирт	NaCl	3.9	4.5	8.2	9.7	10.5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	2.9	3.7	5.2	6.7	7.8

Реакцию проводили в присутствии пиридина и метилового спирта:



Пробу водной или органической фазы, предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали в колбу для титрования вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляли 0.5 см<sup>3</sup> реактива Фишера I (раствор SO<sub>2</sub> в пиридине) и титровали реактивом Фишера II (метанольный раствор I<sub>2</sub>). После добавления каждой порции титранта колбу закрывали пробкой, взбалтывали и выдерживали 1–2 мин до осветления раствора над осадком. Переход желтой окраски в красновато-коричневую свидетельствует о достижении точки стехиометричности.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами установлены коэффициенты распределения аскорбиновой и никотиновой кислот в системах органический растворитель – водносолевой раствор [10, 11]. При этом количественные характеристики экстракции аскорбиновой кислоты выше в системах со спиртами, никотиновой кислоты – с алкилацетатами, что связано со строением распределяемых веществ. С целью повышения эффективности экстракции применены синергетиче-

ские смеси гидрофильных растворителей. Для количественной оценки синергизма рассчитывали коэффициенты синергетности  $K_c$ , предложенные М. Таубе и С. Сикерски [12]:

$$K_c = \lg(D_{\text{см}}/D_{\text{адд}}), \quad (2)$$

где  $D_{\text{см}}$  и  $D_{\text{адд}}$  – коэффициенты распределения кислот в системе бинарная смесь экстрагентов – водно-солевой раствор и аддитивное значение коэффициента распределения соответственно.

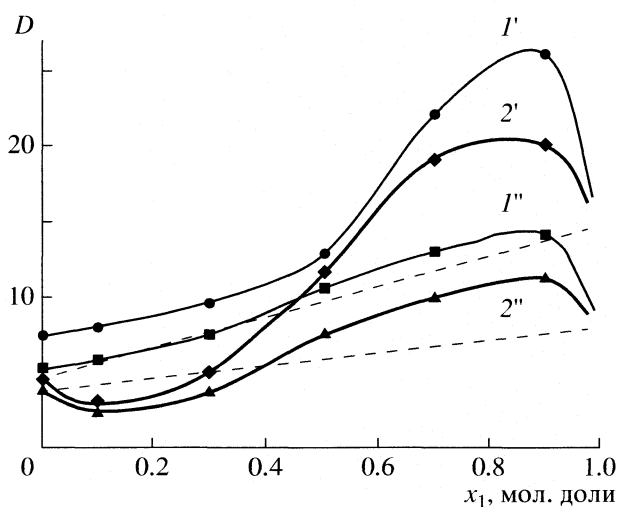
Коэффициент  $D_{\text{адд}}$  вычисляли по уравнению:

$$D_{\text{адд}} = D_1 n_1 + D_2 (1 - n_1), \quad (3)$$

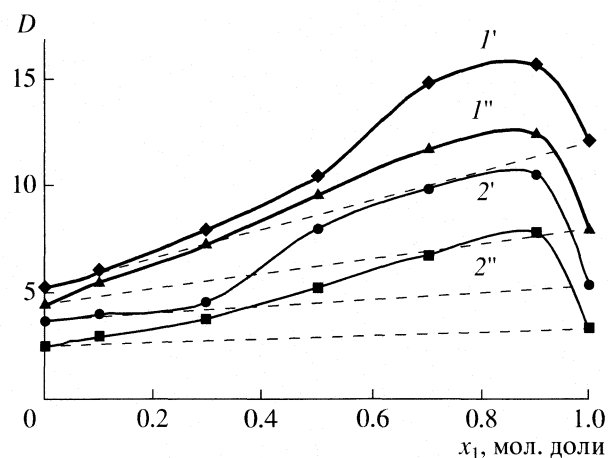
где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты распределения кислот в системах с индивидуальными экстрагентами;  $n_1$  – мольная доля одного из растворителей в смеси.

В табл. 1 приведены установленные в одинаковых условиях коэффициенты распределения аскорбиновой и никотиновой кислот в системах бинарные смеси экстрагентов – водно-солевой раствор. Введение в водную фазу высаливателя и применение смесей растворителей повышает эффективность экстракции кислот в несколько раз. Для всех изученных систем коэффициенты распределения значительно выше полученных при экстракции индивидуальными растворителями [10, 11].

Влияние энергии гидратации на распределение ароматических кислот снижается при экстракции в системах, обе фазы которых содержат воду. Такие системы образуются при изменении температуры или под действием электролитов, хорошо растворимых в воде и практически не растворимых в органическом растворителе (соли щелочных и щелочно-земельных металлов). Высалива-



**Рис. 1.** Изотермы экстракции аскорбиновой кислоты смесями бутиловый спирт – этилацетат ( $I'$ ,  $I''$ ) и бутиловый спирт – бутилацетат ( $2'$ ,  $2''$ ); пунктиром указаны линии аддитивности; высаливатель:  $1'$ ,  $2'$  – NaCl,  $1''$ ,  $2''$  –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 2.** Изотермы экстракции никотиновой кислоты смесями бутиловый спирт – этилацетат и бутиловый спирт – бутилацетат; обозначения см. рис. 1.

тели изменяют активность воды и расслаивают систему на две жидкие фазы. Для применения таких систем с целью выделения и концентрирования кислот из водных растворов необходимо знать соотношение концентраций высаливателя и органического растворителя. Соотношения объемов равновесных водной и органической фаз учитывают при расчете коэффициентов концентрирования. Максимальное значение  $r$  достигается в системах с невысоким содержанием органического растворителя и при концентрациях высаливателя, практически на пределе его растворимости в воде. Отметим, что в таких системах органическая фаза минимально обогащена водой, и ее объем приближается к объему экстрагента [13].

В качестве высаливателя наиболее эффективны не растворимые в спиртах, кетонах и эфирах сульфаты и хлориды лития и натрия, которые “положительно” гидратируются, т.е. стабилизируют структуру водного раствора [13]. В водной фазе, содержащей высаливателя, отсутствует органический растворитель, мольные соотношения соль – вода практически постоянны и не зависят от природы экстрагента. Это свидетельствует о том, что вода в водной фазе полностью входит в сольватные сферы ионов соли. *n*-Бутиловый спирт выделяется в самостоятельную фазу с минимальным содержанием воды в отличие от спиртов изомерного строения и практически не содержит высаливателя. Содержание воды и высаливателя в неводной фазе, образуемой эфирами, невелико (~2 и 0.3 мол. % соответственно).

Изотермы экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот бинарными смесями растворителей (рис. 1 и 2) иллюстрируют зависимость коэффициентов распределения кислот от содержания более активного компонента в смеси. При экстракции аскорбиновой кислоты смесью растворителей, содержащей до 0.4 мол. доли бутилового спирта (более активный компонент), коэффициенты распределения аддитивны (рис. 1). Повышение содержания бутилового спирта в смеси свыше 0.5 мол. доли приводит к увеличению коэффициентов распределения. Переход от аддитивности к синергизму обусловлен изменением активности воды и распределяемых гидрато-сольватов. При экстракции никотиновой кислоты бинарной смесью растворителей активным компонентом являются эфиры, коэффициенты распределения закономерно возрастают при повышении их содержания в смеси растворителей (рис. 2).

При экстракции аскорбиновой кислоты зависимость коэффициентов распределения от содержания бутилацетата в смеси с бутиловым спиртом описывается S-образной кривой (рис. 1). При содержании бутилового спирта на уровне 0.1–0.4 мол. доли проявляется антагонистический эффект, обусловленный десольватацией экстрагируемой кислоты в органической фазе. Десольватация снижает растворимость аскорбиновой кислоты в органической фазе, что и является причиной антагонизма.

Антагонистический эффект можно рассматривать как явление, аналогичное “всаливанию” [14]. С повышением содержания бутилового спирта до 0.5–0.9 мол. доли вследствие образования гидрато-сольватов экстракция аскорбиновой и никотиновой кислот описывается синергетическими кривыми.

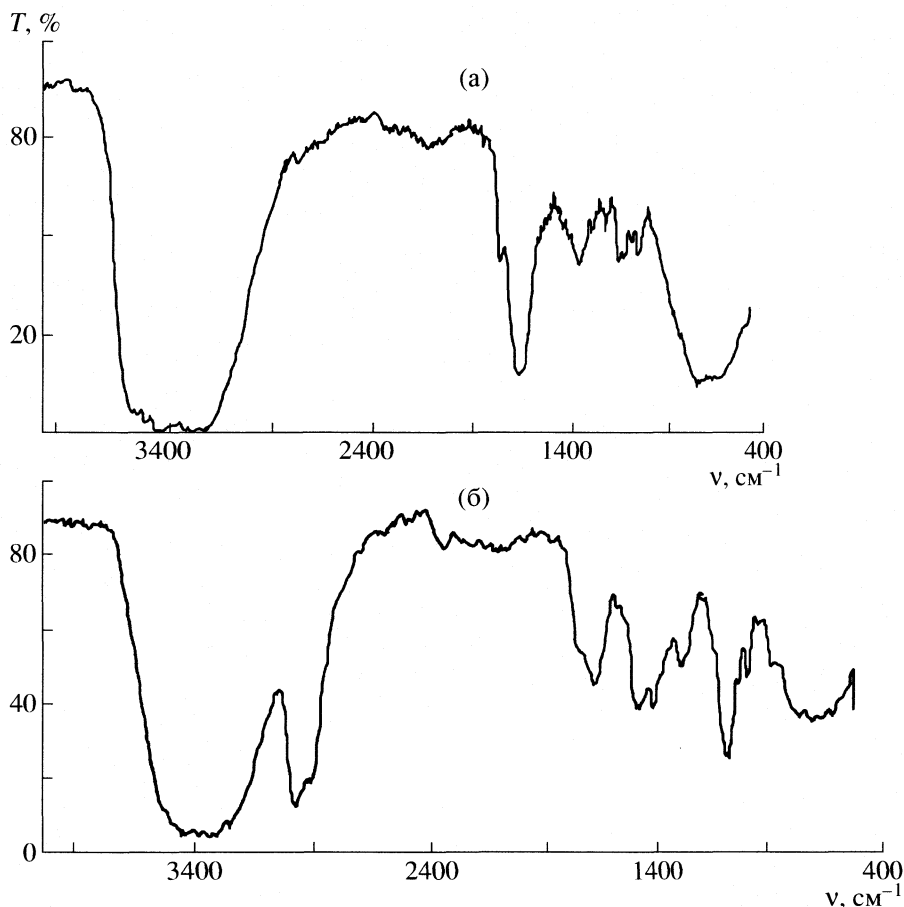


Рис. 3. ИК-спектры аскорбиновой кислоты (а) и органической фазы при ее экстракции смесью бутиловый спирт – этилацетат (б).

Установлено, что в равновесных системах смесь гидрофильные растворители – водно-солевой раствор экстракты на основе бутилового спирта содержат большее количество воды по сравнению с

Таблица 2. Коэффициенты синергетности при экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот смесями бутиловый спирт – алкилацетат (Э – этилацетат, Б – бутилацетат)

Высаливатель	$x_1$ , мол. доли	Аскорбиновая кислота		Никотиновая кислота	
		Э	Б	Э	Б
NaCl	0.1	0.02	–	0.19	0.31
	0.3	0.09	–	0.15	0.30
	0.5	0.11	0.10	0.06	0.26
	0.7	0.25	0.22	0.04	0.03
	0.9	0.27	0.23	0.01	0.01
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.1	0.02	–	0.21	0.35
	0.3	0.07	–	0.20	0.31
	0.5	0.20	0.09	0.16	0.24
	0.7	0.25	0.16	0.09	0.12
	0.9	0.26	0.18	0.03	0.04

другими изученными системами (рис. 3). Об этом свидетельствуют дополнительные полосы поглощения при 3500–3000 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре органической фазы после экстракции аскорбиновой кислоты бинарной смесью экстрагентов (Specord 75 IR). При относительно невысоком количестве воды в экстракте и содержании бутилового спирта до 0.3 мол. доли синергизм практически отсутствует. При большем содержании бутилового спирта количество воды в органической фазе возрастает, что способствует повышению коэффициентов распределения аскорбиновой кислоты по сравнению с аддитивной величиной. Изменение интенсивности и появление новых максимумов поглощения в ИК-спектре органической фазы после экстракции аскорбиновой кислоты подтверждает образование комплексов распределяемого соединения с компонентами бинарной смеси экстрагентов.

Для количественной оценки синергизма при экстракции кислот рассчитаны коэффициенты синергетности (табл. 2). Наибольшие коэффициенты  $K_c$  характерны для аскорбиновой кислоты при экстракции смесями бутиловый спирт – этилацетат (0.9 : 0.1), для никотиновой кислоты – сме-

сями бутилацетат – бутиловый спирт при таком же соотношении компонентов. Образование комплексов аскорбиновой и никотиновой кислот с отдельными компонентами смеси растворителей качественно подтверждается данными ИК-спектроскопии и количественно может характеризоваться константами образования [5, 12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минасянц В.А.* Дис ... канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1988. 158 с.
2. *Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А.* // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44.
3. *Смольская Е.Л., Вострикова О.М., Егуткин Н.Л.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 686.
4. *Коренман И.М.* // Физико-химические методы анализа. Горький: ГГУ. 1979. № 4. С. 13.
5. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
6. *Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 1. С. 109.
7. *Мокшина Н.Я., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю.* // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 4. С. 346.
8. *Мелентьева Т.А., Вереникина С.Г., Долгушина Н.Н. и др.* // Хим.-фарм. журн. 1993. Т. 27. № 8. С. 60.
9. *Файгль Ф., Ангер В.* Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976. Т. 2. 320 с.
10. *Мокшина Н.Я., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 10. С. 120.
11. *Мокшина Н.Я., Савушкин Р.В., Орос Г.Ю., Ерина О.В.* // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. № 2. С. 332.
12. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
13. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
14. *Бортникова Р.Н.* Дис ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1978. 219 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7:541.127-145.4:541.515:[547.565.2+547.567.5]

### КИНЕТИКА ЦЕПНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ 2,5-ДИХЛОРХИНОНА С 4-ГИДРОКСИДИФЕНИЛАМИНОМ

© 2007 г. А. В. Антонов, В. Т. Варламов

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

E-mail: varlamov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.02.2007 г.

Представлены результаты изучения кинетических закономерностей цепной обратимой реакции 2,5-дихлорхинона с 4-гидроксиdifениламиноm ( $K_{\text{равн}} = 3.2$ ). Изучена зависимость скорости реакции от концентраций инициатора, исходных реагентов, каждого из продуктов. С использованием ранее полученных формул для скорости обратимой цепной реакции, а также предложенного в настоящей работе “метода равных концентраций” по экспериментальным данным получены оценки констант скорости большинства элементарных стадий механизма реакции. Показано, что полученные результаты дополняют и хорошо согласуются с данными, полученными ранее при изучении кинетики цепной реакции между N-фенил-1,4-бензохинонмоноимином и 2,5-дихлоргидрохиноном. В целом, все элементарные стадии этих двух (прямой и обратной) цепных обратимых реакций теперь охарактеризованы численными значениями констант скорости.

В [1] на примере реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина QMI с 2,5-дихлоргидрохиноном  $\text{Ag}(\text{OH})_2$  мы экспериментально подтвердили предположение о том [2, 3], что реакции в системах хинонимин + гидрохинон следует рассматривать как новый класс жидкофазных реакций – как обратимые цепные процессы. Расходование исходных веществ в таких реакциях не идет до конца, а завершается по достижении состояния равновесия с обратной реакцией между продуктами (4-гидроксиdifениламиноm  $\text{H}_2\text{QMI}$  и 2,5-дихлорхиноном Q). Как и для одностадийных обратимых реакций, положение равновесия в обратимых цепных реакциях не зависит от того, достигается ли оно со стороны исходных веществ или продуктов. Константа равновесия также не зависит от концентраций исходных реагентов и присутствия добавок продуктов, а определяется только температурой. Но обратимые цепные реакции имеют одно принципиальное отличие, которое заключается в том, что как прямая, так и обратная реакции протекают по цепному механизму, поэтому состояние равновесия может быть достигнуто цепным путем как со стороны исходных веществ, так и продуктов реакции.

Кинетический анализ обратимых цепных реакций в системах хинонимин–гидрохинон проведен в [4]. Получено уравнение для начальной скорости, что позволяло проводить целенаправленное изучение кинетики этих реакций и находить константы скорости элементарных стадий по экспериментальным данным. Мы провели такое исследование на примере указанной выше цепной реакции. Результаты, полученные при изучении прямой реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина QMI с

2,5-дихлоргидрохиноном  $\text{Ag}(\text{OH})_2$ , изложены в [5]. Цель настоящей работы – изучение кинетики обратной цепной реакции 2,5-дихлорхинона Q с 4-гидроксиdifениламиноm  $\text{H}_2\text{QMI}$ , нахождение нового независимого набора значений констант скорости элементарных стадий, в том числе тех, которые не удалось определить ранее, а также сопоставление между собой новых и ранее полученных данных.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,5-Дихлорхинон Q (Aldrich) очищали путем двукратной сублимации в вакууме. 4-Гидроксиdifениламин  $\text{H}_2\text{QMI}$  перекристаллизовывали из метанола, затем из смеси гептана с толуолом, после чего  $\text{H}_2\text{QMI}$  очищали методом препаративной жидкостной хроматографии на  $\text{SiO}_2$  (Chemapol) с использованием смесей эфира с гексаном в качестве элюента. 2,5-Дихлоргидрохинон  $\text{Ag}(\text{OH})_2$  синтезировали из Q путем восстановления последнего при помощи дитионита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  по методике [6]. Полученный препарат очищали путем последующей двукратной перекристаллизации из смеси метанола с бензолом. N-Фенил-1,4-бензохинонмоноимин QMI синтезировали путем окисления  $\text{H}_2\text{QMI}$  при помощи  $\text{PbO}_2$ . Окончательную очистку QMI проводили методом препаративной жидкостной хроматографии (эфирно-гексановые смеси в качестве элюента) и перекристаллизацией из метанола. В качестве инициатора использовали тетрафенилгидразин  $\text{Ph}_2\text{N-NPh}_2$ ; его синтез проводили по Виланду, путем окисления дифениламина в ацетоне при помощи перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  [7]. Константа скорости инициирования этого инициатора  $k_i = 2ek_{\text{расп}}$ , где  $e = 0.95$  – вероятность

выхода радикалов  $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$  в объем, а константа скорости распада  $\text{Ph}_2\text{N-NPh}_2$  в хлорбензоле при 298.2 К  $k_{\text{расп}} = 2.06 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [3]. В качестве растворителя использовали хлорбензол (Fluka), тщательно очищенный от примесей по ранее описанной методике [8].

За ходом реакции следили по накоплению окрашенного в оранжевый цвет хинонимина QMI, используя спектрофотометрический метод. Кинетику реакции изучали при  $298.2 \pm 0.1 \text{ К}$  в термостатированной кварцевой кювете-реакторе барботажного типа (объем 8.5 мл, длина оптического пути  $l = 2.0 \text{ см}$ , барботаж аргона), встроеной в спектрофотометр Spesord UV VIS. По ходу опытов непрерывно регистрировали изменение оптической плотности в полосе поглощения QMI при  $\nu = \text{const} = 22260, 20000 \text{ или } 19000 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от концентраций исходных реагентов и добавки QMI. В этой области также слабо по-

глощает 2,5-дихлорхинон Q, что учитывалось путем введения соответствующих поправок.

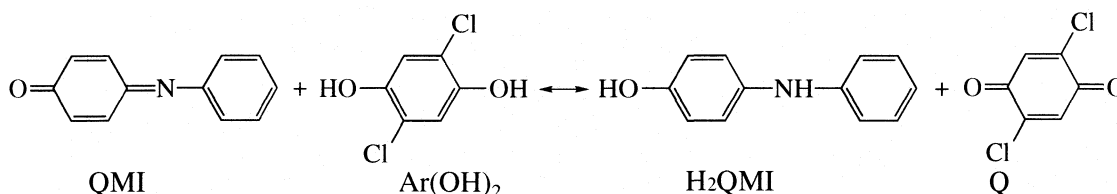
Количественные закономерности реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  изучали по начальным скоростям ( $w_{\text{QMI}}$ ) накопления хинонимина. Для определения численных значений  $w_{\text{QMI}}$  начальные участки экспериментальных кривых обрабатывали по эмпирическому уравнению

$$[\text{QMI}] = a(1 + b \exp(-ct)),$$

где  $a, b$  и  $c$  – параметры, подбираемые итерационным методом. При этом  $w_{\text{QMI}} = -abc$ .

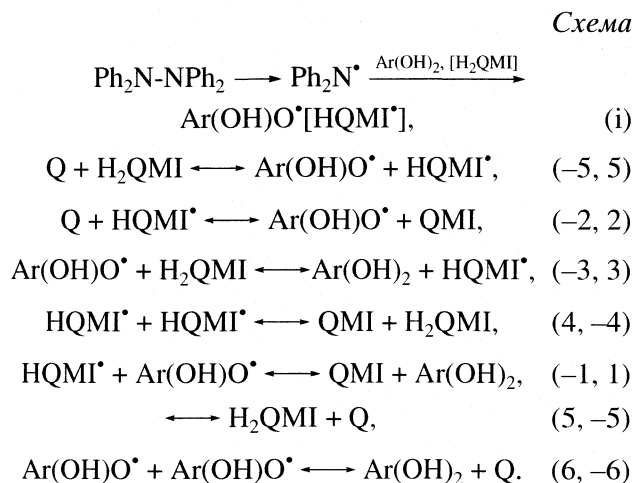
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  является обратной по отношению к изученной ранее [5] реакции QMI с  $\text{Ar}(\text{OH})_2$ . Стехиометрическое уравнение обеих реакций можно записать следующим образом

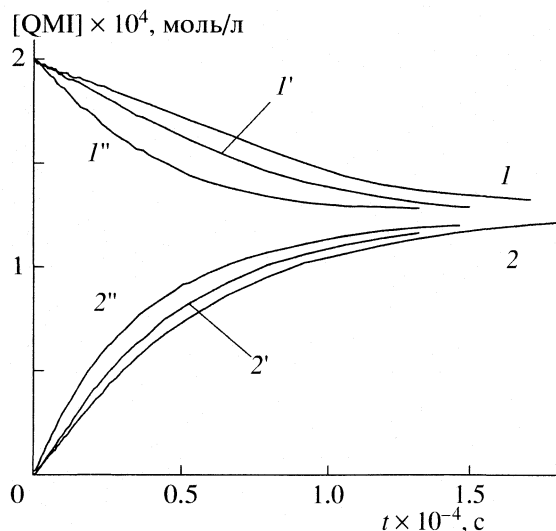


На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования QMI в его реакции с  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  и накопления QMI в обратной реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  в опытах с равными концентрациями реагентов. На этом рисунке показано ускоряющее действие инициатора на прямую и обратную реакции, что служит доказательством цепного механизма обеих реакций.

Прямая и обратная реакции протекают по одному и тому же механизму. Чтобы нумерация элементарных стадий в настоящей работе и в работе [5] совпадали, ниже мы будем использовать ранее принятую нумерацию. Механизм реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  можно записать в виде следующей кинетической схемы:



В этой схеме через  $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet$  обозначены 2,5-дихлор-4-гидроксифеноксильные семихинонные радикалы, а через  $\text{HQMI}^\bullet$  – радикалы, образу-



**Рис. 1.** Кинетические кривые расходования QMI в прямой реакции между QMI и  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  ( $[\text{QMI}]_0 = [\text{Ar}(\text{OH})_2]_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ ) ( $I, I', I''$ ) и накопления QMI в обратной реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  ( $[\text{Q}]_0 = [\text{H}_2\text{QMI}]_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ ) ( $2, 2', 2''$ ). Ускорение прямой и обратной реакций в присутствии тетрафенилгидразина ( $w_i \times 10^{10}, \text{ моль/(л с)}$ ):  $I, 2 - 0; I', 2' - 1.17; I'', 2'' - 7.05$ . Хлорбензол, 298.2 К, барботаж Ar.

**Таблица 1.** Результаты изучения реакции в присутствии инициатора

$[H_2QMI] \times 10^4$ , моль/л	$[Q] \times 10^4$ , моль/л	$A$ , (моль/(л с)) <sup>2</sup>	$B$ , моль/(л с)	$k_{-5} \times 10^3$ , л/(моль с)
2.0	2.0	$(6.3 \pm 1.1) \times 10^{-16}$	$(1.7 \pm 0.25) \times 10^{-6}$	$4.6 \pm 1.5$
2.0	4.0	$(5.0 \pm 1.7) \times 10^{-15}$	$(3.6 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	$8.5 \pm 5.0$
2.0	10.0	$(4.3 \pm 0.5) \times 10^{-14}$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$6.6 \pm 2.5$

щиеся из хинонимина QMI (или из 4-гидрокси-фениламина  $H_2QMI$ ) при присоединении атома Н к QMI (или при отрыве Н от  $H_2QMI$ ). Это могут быть как 4-гидрокси-фениламинильные  $HO-C_6H_4-N^{\bullet}-C_6H_5$ , так и 4-анилинофеноксильные  $\bullet O-C_6H_4-NH-C_6H_5$  радикалы. Для упрощения мы не проводим различие между радикалами  $HQMI^{\bullet}$ , хотя известно, что при  $T = 298.2$  К в хлорбензоле мольная доля радикалов  $\bullet O-C_6H_4-NH-C_6H_5$  при

протекании реакции составляет 0.967, а мольная доля радикалов  $HO-C_6H_4-N^{\bullet}-C_6H_5$  равна 0.033 [9].

В отсутствие инициатора и продуктов зарождения цепей на начальных стадиях идет по реакции (-5). Роль реакций продолжения цепи играют стадии (-2) и (-3), обрыв цепей происходит по реакциям диспропорционирования семихионных радикалов (-1) и (4)-(6).

Уравнение для начальной скорости реакции имеет следующий вид [4]:

$$w_{QMI} = \frac{1}{1 + \mu} \{ (w_{-5} + w_{-6} + 0.5w_i)\mu - (w_1 + w_{-4}) \} + \frac{\mu k_{-2}[Q] - k_2[QMI]}{(1 + \mu)k_t^{1/2}} (w_1 + w_{-4} + w_{-5} + w_{-6} + 0.5w_i)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\mu = (k_2[QMI] + k_{-3}[H_2QMI]) / (k_{-2}[Q] + k_3[Ar(OH)_2])$ ,  $w_j$  – скорости соответствующих стадий в схеме. Уравнение (1) получено при предположении, что константы скорости реакций диспропорционирования радикалов несильно различаются между собой, т.е. что  $k_{-1} \approx k_4 \approx k_5 \approx k_6 \approx k_t$ .

Уравнение (1) содержит два слагаемых. Первое из них учитывает накопление QMI на стадиях иницирования и зарождения цепей, а второе равно скорости накопления QMI в цепной реакции. Если цепи достаточно длинные, то первым слагаемым можно пренебречь. В этом случае выражение для начальной скорости реакции имеет вид

$$w_{QMI} = \frac{k_2 k_3 [Q][H_2QMI]}{k_t^{1/2} (k_2[QMI] + k_{-3}[H_2QMI] + k_{-2}[Q] + k_3[Ar(OH)_2])} \times \left( \frac{k_{-2} k_{-3}}{k_2 k_3} - \frac{[QMI][Ar(OH)_2]}{[Q][H_2QMI]} \right) (w_1 + w_{-4} + w_{-5} + w_{-6} + 0.5w_i)^{1/2}. \quad (2)$$

### **Влияние инициатора на начальную скорость реакции**

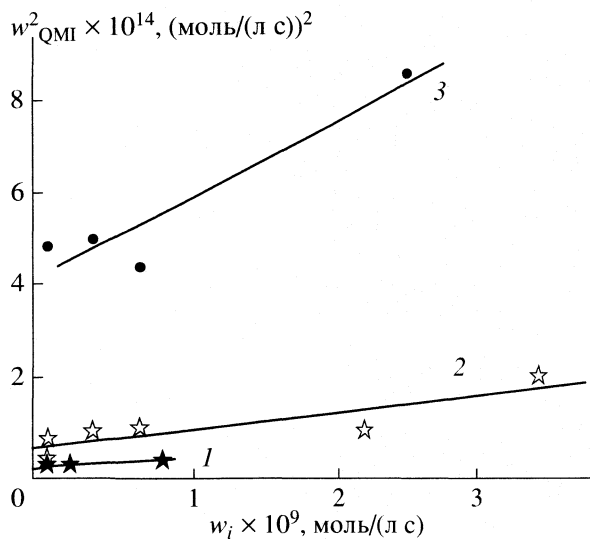
Согласно (2), в присутствии инициатора

$$w_{QMI} = \frac{k_{-2} k_{-3} [Q][H_2QMI]}{k_t^{1/2} (k_{-2}[Q] + k_{-3}[H_2QMI])} \times (k_{-5}[Q][H_2QMI] + 0.5w_i)^{1/2}$$

или в форме, удобной для экспериментальной проверки

$$w_{QMI}^2 = \left\{ \frac{k_{-2} k_{-3} [Q][H_2QMI]}{k_t^{1/2} (k_{-2}[Q] + k_{-3}[H_2QMI])} \right\}^2 \times (k_{-5}[Q][H_2QMI] + 0.5w_i) + \left\{ \frac{k_{-2} k_{-3} [Q][H_2QMI]}{k_t^{1/2} (k_{-2}[Q] + k_{-3}[H_2QMI])} \right\}^2 w_i. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3), в координатах  $w_{QMI}^2 - w_i$  должны наблюдаться линейные зависимости



**Рис. 2.** Зависимости квадрата начальной скорости реакции от скорости инициирования. Начальные концентрации  $Q$  ( $\times 10^4$ ) и  $H_2QMI$  ( $\times 10^4$ ), моль/л: 1 – 2.0 и 2.0; 2 – 4.0 и 2.0; 3 – 10.0 и 2.0. Хлорбензол, 298.2 К.

$$w_{QMI}^2 = A + Bw_i. \quad (3a)$$

При этом отношение отсечения  $A$  прямых на оси ординат к тангенсу угла наклона  $B$  равно  $2k_{-5}[Q][H_2QMI]$ , что при известных  $[Q]_0$  и  $[H_2QMI]_0$  позволяет найти  $k_{-5}$ . Результаты изучения реакции в присутствии инициатора показаны на рис. 2, а численные значения параметров  $A$  и  $B$ , а также найденные по ним значения  $k_{-5}$  представлены в табл. 1.

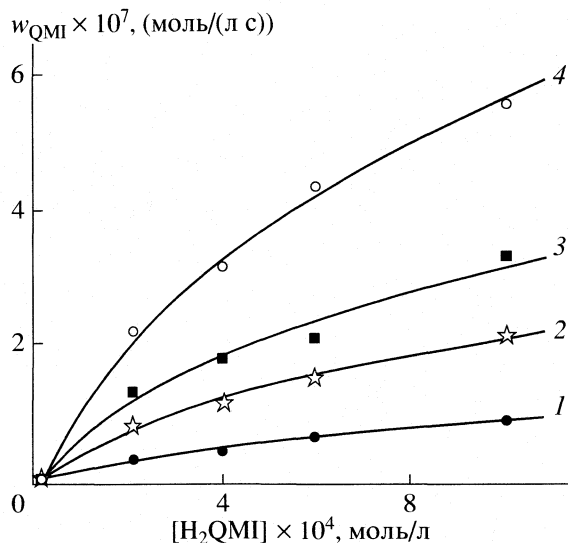
Видно, что из опытов в присутствии инициатора можно найти только грубую оценку  $k_{-5} \sim (3.1 - 13.5) \times 10^{-3}$  л/(моль с). Отметим, что при попытке определения  $k_1$  из данных по влиянию инициатора на скорость прямой реакции  $QMI$  с  $Ag(OH)_2$  также удается получить только грубое оценочное значение  $k_1$  [4].

### Зависимость начальной скорости реакции от концентрации реагентов

Результаты изучения зависимости  $w_{QMI}$  от концентрации одного из реагентов при постоянной концентрации другого представлены на рис. 3 и 4. Эти зависимости имеют нелинейный вид. Из уравнения (2) получаем формулу, описывающую эти зависимости

$$w_{QMI} = \frac{k_{-5}^{1/2} k_{-2} k_{-3} [Q]^{3/2} [H_2QMI]^{3/2}}{k_t^{1/2} (k_{-2}[Q] + k_{-3}[H_2QMI])}. \quad (4)$$

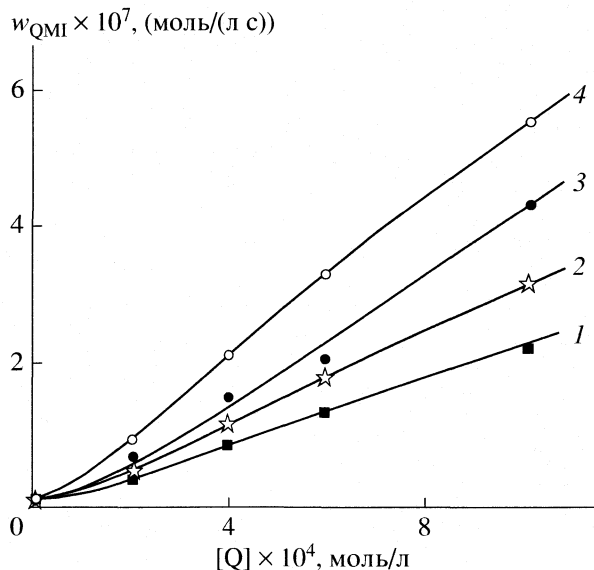
Данные на рис. 3 и 4 позволяют заключить, что  $k_{-3} > k_{-2}$ . Действительно, предположив в предельном случае, что  $k_{-3} \gg k_{-2}$ , получим, что  $k_{-2}[Q] +$



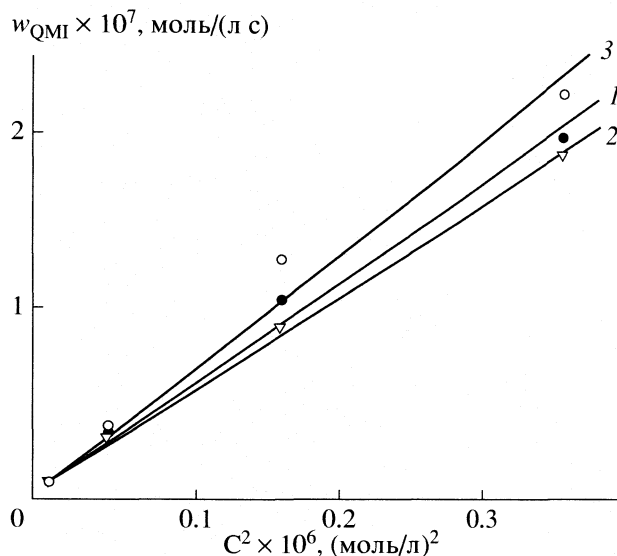
**Рис. 3.** Зависимости  $w_{QMI}$  от концентрации  $H_2QMI$  при  $[Q]_0 = \text{const}$  ( $\times 10^4$ , моль/л): 1 – 2.0, 2 – 4.0, 3 – 6.0, 4 – 10.0. Точки – эксперимент, линии – расчет по формуле (4) при  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с) и значениях  $k_{-2} \times 10^{-5}$  и  $k_{-3} \times 10^{-6}$ , л/(моль с): 1 – 6.1 и 3.2, 2 – 6.4 и 3.5, 3 – 5.2 и 5.4, 4 – 4.3 и 6.6. Хлорбензол, 298.2 К.

$+ k_{-3}[H_2QMI] \approx k_{-3}[H_2QMI]$ , а тогда (4) можно записать в виде

$$w_{QMI} \approx \frac{k_{-5}^{1/2} k_{-2}}{k_t^{1/2}} [Q]^{3/2} [H_2QMI]^{1/2}.$$



**Рис. 4.** Зависимости  $w_{QMI}$  от концентрации  $Q$  при  $[H_2QMI]_0 = \text{const}$  ( $\times 10^4$ , моль/л): 1 – 2.0, 2 – 4.0, 3 – 6.0, 4 – 10.0. Точки – эксперимент, линии – расчет по формуле (4) при  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с) и значениях  $k_{-2} \times 10^{-5}$  и  $k_{-3} \times 10^{-6}$ , л/(моль с): 1 – 6.5 и 4.4, 2 – 6.6 и 2.0, 3 – 5.8 и 2.2, 4 – 6.0 и 3.2. Хлорбензол, 298.2 К.



**Рис. 5.** Линейные зависимости скорости накопления QMI  $w_{\text{QMI}}$  от квадрата равных концентраций реагентов и продуктов: 1 –  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = c$ , 2 –  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = [Ag(OH)_2]_0 = c$ , 3 –  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = [QMI]_0 = c$ . Хлорбензол, 298.2 К, барботажа Ag.

Из последнего выражения следует, что при  $[H_2QMI]_0 = \text{const}$  скорость реакции  $w_{\text{QMI}} \approx \text{const}_1 [Q]^{3/2}$ , а при  $[Q]_0 = \text{const}$  скорости реакции  $w_{\text{QMI}} \approx \text{const}_2 [H_2QMI]^{1/2}$ . Это качественно согласуется с данными на рис. 3 и 4.

Путем обработки данных на рис. 3 и 4 по уравнению (4) итерационными методами можно, в принципе, найти три константы скорости реакций  $k_{-5}$ ,  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$  одновременно. Однако, такая задача не имеет однозначного решения, причем различие в значениях одной и той же константы скорости составляют несколько порядков величины. Для получения дополнительных независимых данных о значениях  $k_{-5}$ ,  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$  и соотношениях между ними мы использовали результаты опытов при равных концентрациях реагентов.

*Скорость реакции при эквимольных концентрациях реагентов и продуктов (метод равных концентраций)*

Согласно уравнению (2), в опытах с эквимольными концентрациями реагентов  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = c$  скорость реакции

$$w_{\text{QMI}} = \left( \frac{k_{-5}}{k_1} \right)^{1/2} \frac{k_{-2}k_{-3}}{k_{-2} + k_{-3}} c^2 = \alpha c^2. \quad (5)$$

В серии опытов с добавками продукта QMI, но при равных концентрациях трех веществ  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = [QMI]_0 = c$ , должна выполняться следующая зависимость

$$w_{\text{QMI}} = \left( \frac{k_{-5} + k_{-4}}{k_1} \right)^{1/2} \frac{k_{-2}k_{-3}}{k_{-2} + k_{-3} + k_2} c^2 = \beta c^2. \quad (6)$$

В опытах с добавками  $Ag(OH)_2$  при  $[Q]_0 = [H_2QMI]_0 = [Ag(OH)_2]_0 = c$  из (2) получаем аналогичную зависимость

$$w_{\text{QMI}} = \left( \frac{k_{-5} + k_{-6}}{k_1} \right)^{1/2} \frac{k_{-2}k_{-3}}{k_{-2} + k_{-3} + k_3} c^2 = \gamma c^2. \quad (7)$$

Результаты опытов при равных концентрациях представлены на рис. 5. Видно, что линейные зависимости (5)–(7) хорошо выполняются во всех случаях. Из обработки данных на рис. 5 найдены следующие значения параметров для (5)–(7) (л/(моль с)):  $\alpha = 0.567 \pm 0.025$  (кривая, 1 без добавок),  $\beta = 0.649 \pm 0.041$  (кривая 2, добавка QMI),  $\gamma = 0.526 \pm 0.011$  (кривая 3, добавка  $Ag(OH)_2$ ).

Найденные численные значения можно использовать для начальной оценки констант скорости нескольких элементарных стадий, чтобы затем использовать эти данные в качестве первого приближения при поиске их более точных значений итерационными методами из других экспериментальных данных.

В частности, при делении параметра уравнения (6) на параметр уравнения (5) мы получим

$$\left( \frac{k_{-5} + k_{-4}}{k_{-5}} \right)^{1/2} \frac{k_{-2} + k_{-3}}{k_{-2} + k_{-3} + k_2} = 1.15 \pm 0.12. \quad (8)$$

Учтем следующие замечания. В реакции (-4) (см. схему) идет перенос атома H от  $H_2QMI$  на QMI, а в реакции (-5) – от  $H_2QMI$  на Q. В молекуле 4-гидроксифениламина  $H_2QMI$  имеются два реакционных центра: связь OH и связь NH, причем энергии диссоциации этих связей довольно сильно различаются:  $D_{\text{OH}} = 339.3$  и  $D_{\text{NH}} = 353.4$  кДж/моль [10]. На основании этих данных можно заключить, что в реакцию с QMI и Q преимущественно вовлекается наиболее реакционноспособная феноксильная HO-группа  $H_2QMI$ . В молекуле QMI также содержатся два реакционных центра: атом O и атом N. Если QMI отрывает H своим атомом O, то образуется 4-гидроксифениламинильный радикал  $HQMI^*$ , в котором  $D_{\text{OH}} = 259.5$  кДж/моль [10], а если QMI реагирует по своему атому N, то образуется 4-анилинофеноксильный радикал  $HQMI^*$ , в котором  $D_{\text{NH}} = 273.6$  кДж/моль [10]. Отсюда следует, что в эксперименте реализуется главным образом второе направление, а энтальпия реакции (-4) составляет  $\Delta H_{-4} = 65.7$  кДж/моль. Энергия диссоциации N–O-связи в радикале  $Ag(OH)O^*$ , образующемся в реакции (-5) между Q и  $H_2QMI$ , равна  $D_{\text{OH}} = 253.6$  кДж/моль [8], т.е.  $\Delta H_{-5} = 85.7$  кДж/моль. Из сравнения  $\Delta H_{-4}$  и  $\Delta H_{-5}$  можно сделать заключение, что  $k_{-4} > k_{-5}$ , даже с учетом того, что в Q имеются два эквивалентных атома O. А тогда с учетом

сделанного ранее замечания, что  $k_{-3} \gg k_{-2}$ , из (8) получим

$$\left(\frac{k_{-4}}{k_{-5}}\right)^{1/2} \frac{k_{-3}}{k_{-3} + k_2} \sim 1.15. \quad (9)$$

Полагая, что  $2k_t = 8 \times 10^8$  л/(моль с) (среднее значение констант скорости реакции диспропорционирования семихинонных радикалов [11, 12]) и учитывая неравенство  $k_{-3} \gg k_{-2}$ , из параметра уравнения (5) получим

$$k_{-5}^{1/2} k_{-2} \sim 1.2 \times 10^4 \text{ л/(моль с)}^{3/2}. \quad (10)$$

Умножив (9) на (10) и подставив в результат известное из литературы значение  $k_{-4} = 6.4 \times 10^{-3}$  л/(моль с) [3], получим

$$\frac{k_{-2}}{1 + k_2/k_{-3}} \sim 1.7 \times 10^5 \text{ л/(моль с)}. \quad (11)$$

На основании (11) можно получить оценочное значение  $k_{-2}$ . Для этого следует сопоставить между собой константы скорости реакций  $k_2$  и  $k_{-3}$  на основании тепловых эффектов этих реакций. В реакции (2) молекулы QMI своими атомами N или O атакуют семихинонный радикал  $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet$  по HO-связи ( $D_{\text{OH}} = 253.6$  кДж/моль [8]), при этом образуется или HN-связь ( $D_{\text{NH}} = 273.6$  кДж/моль [10]), или HO-связь ( $D_{\text{OH}} = 259.5$  кДж/моль [10]) в радикалах  $\text{NQMI}^\bullet$ . Тепловой эффект реакции по первому направлению  $\Delta H = -20$  кДж/моль, а по второму он равен  $\Delta H = -5.9$  кДж/моль, откуда следует, что первое направление является предпочтительным. В реакции (-3) идет атака семихинонного радикала  $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet$  на молекулу  $\text{H}_2\text{QMI}$  по ее группам Н-О или Н-Н, энергии диссоциации которых  $D_{\text{OH}} = 339.3$  и  $D_{\text{NH}} = 353.4$  кДж/моль [10]. При этом прочность образующейся HO-связи в молекуле  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  составляет  $D_{\text{OH}} = 362.4$  кДж/моль [8]. Энтальпия реакции при атаке по HO-группе  $\Delta H = -23.1$ , а по HN-группе  $\Delta H = -9$  кДж/моль, т.е. преобладает первое направление. На основании близких значений тепловых эффектов реакций (2) и (-3) можно сделать предположение, что  $k_2 \approx k_{-3}$ , а тогда из (11) получаем оценку

$$k_{-2} \sim 3.4 \times 10^5 \text{ л/(моль с)}. \quad (12)$$

а из (10) – оценку  $k_{-5}$

$$k_{-5} \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ л/(моль с)}. \quad (13)$$

Наконец, получим оценку  $k_{-6}$ . Для этого разделим параметр уравнения (7) на параметр уравнения (5)

$$\left(\frac{k_{-5} + k_{-6}}{k_{-5}}\right)^{1/2} \frac{k_{-2} + k_{-3}}{k_{-2} + k_{-3} + k_3} = 0.93.$$

Учтем, что константа равновесия  $K$  реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  равна произведению  $K = K_{-2}K_{-3} = (k_{-2}/k_2) \times (k_{-3}/k_3)$  [4] и близка к единице ( $K = 3.2$ ) [1, 8] (см.

рис. 1). Поэтому если  $k_2 \approx k_{-3}$  и  $k_{-3} \gg k_{-2}$  (см. выше), то  $k_{-2} \approx k_3 \ll k_{-3}$ , а тогда из последнего соотношения получаем

$$\left(\frac{k_{-5} + k_{-6}}{k_{-5}}\right)^{1/2} \approx 0.93,$$

откуда

$$k_{-6} \approx 0.13k_{-5} \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ л/(моль с)}. \quad (14)$$

*Расчет констант скорости реакций  $k_{-5}$ ,  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$  из результатов изучения зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ*

Мы обработали экспериментальные данные на рис. 3 и 4 итерационными методами по формуле (4) с учетом оценок (5)–(14). Подбирались два параметра  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$  при фиксированном значении  $k_{-5}$ , который менялся в диапазоне  $(0.5 - 5) \times 10^{-3}$  л/(моль с) с шагом  $5 \times 10^{-4}$  л/(моль с). При сравнении между собой полученных данных мы установили, что лучшее согласие результатов между собой (и удовлетворительное согласие с оценками (5)–(14)) наблюдается при  $k_{-5} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  л/(моль с). Значения  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$ , полученные для каждой серии опытов при этом значении  $k_{-5}$ , представлены в подписях к рис. 3 и 4.

В целом, при изучении зависимости начальной скорости реакции от концентрации реагентов мы получили следующие результаты ( $k$ , л/(моль с)):

$$k_{-5} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}, \quad k_{-2} = (5.9 \pm 0.3) \times 10^5,$$

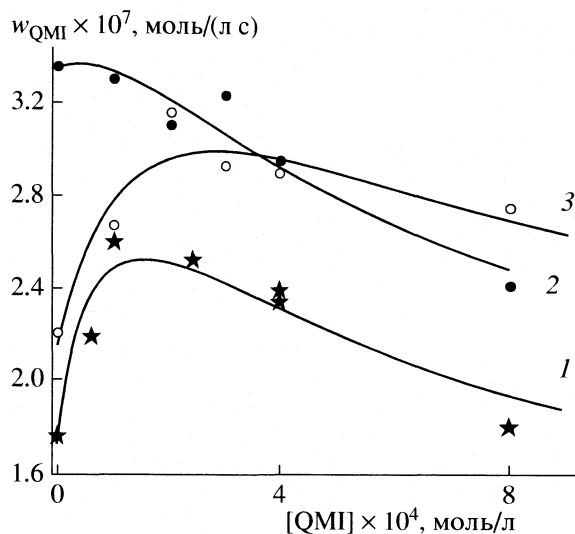
$$k_{-3} = (3.8 \pm 0.6) \times 10^6.$$

### **Влияние продуктов на начальную скорость реакции**

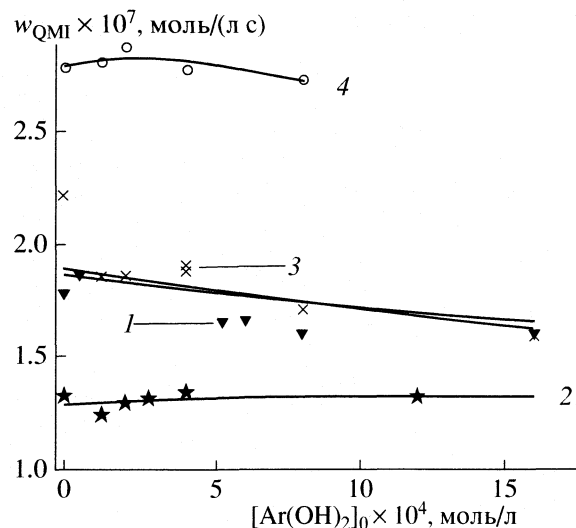
#### *Зависимость скорости реакции от концентрации хинономоноимина QMI*

Небольшие добавки QMI увеличивают начальную скорость реакции  $w_{\text{QMI}}$ , хотя очевидно, что положение равновесия в присутствии QMI сдвигается в сторону исходных веществ и, казалось бы, при этом скорость реакции должна только уменьшаться. Такие экспериментальные данные свидетельствуют о сложном механизме реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$ .

Из рис. 6 видно, что зависимости  $w_{\text{QMI}}$  от  $[\text{QMI}]_0$  имеют вид кривых с максимумом, положение которого зависит от соотношения концентраций Q и  $\text{H}_2\text{QMI}$ . Подобные зависимости наблюдались нами ранее при изучении влияния  $\text{H}_2\text{QMI}$  на скорость прямой реакции QMI с  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  [5]. Двойственное ускоряющее и тормозящее действие QMI объясняется его участием в реакциях, оказывающих противоположное влияние на скорость суммарного процесса. В присутствии QMI в системе с самого начала протекает дополнитель-



**Рис. 6.** Зависимости начальной скорости реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  от концентрации продукта реакции QMI. Исходные концентрации Q и  $\text{H}_2\text{QMI}$  ( $\times 10^4$ , моль/л): 1 – 6.0 и 6.0; 2 – 12.0 и 4.0; 3 – 4.0 и 12.0. Точки – эксперимент, линии – расчет по формуле (15) при  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$ ,  $k_{-4} = 6.4 \times 10^{-3}$  л/(моль с) и значениях  $k_2 \times 10^{-6}$ ,  $k_{-2} \times 10^{-3}$  и  $k_{-3} \times 10^{-6}$ , л/(моль с): 1 – 2.9, 8.1 и 2.1, 2 – 3.0, 5.1 и 2.2, 3 – 3.3, 7.1 и 1.2. Хлорбензол, 298.2 К, барботаж Ar.



**Рис. 7.** Зависимость начальной скорости реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$  от концентрации  $\text{Ar}(\text{OH})_2$ . Исходные концентрации Q и  $\text{H}_2\text{QMI}$  ( $\times 10^4$ , моль/л): 1 – 6.0 и 6.0; 2 – 4.0 и 6.0; 3 – 4.0 и 12.0, 4 – 12.0 и 4.0. Точки – эксперимент, линии – итерационный расчет по формуле (16) при  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с) и значениях  $k_3 \times 10^{-3}$ ,  $k_{-2} \times 10^{-5}$ ,  $k_{-3} \times 10^{-6}$  и  $k_{-6} \times 10^4$ , л/(моль с): 1 – 3.3, 4.4, 2.7 и 1.6, 2 – 5.6, 5.2, 4.0 и 5.0, 3 – 3.3, 5.2, 1.9 и 1.0, 4 – 1.6, 7.4, 1.1 и 1.5. Хлорбензол, 298.2 К.

ная реакция иницирования (–4), что увеличивает скорость цепной реакции Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$ . Наряду с этим с ростом концентрации QMI все сильнее возрастает скорость стадии (2), в результате чего уменьшается длина цепи и уменьшает скорость реакции.

Из уравнения (2) получаем формулу для скорости реакции в присутствии QMI:

$$w_{\text{QMI}} = \frac{k_{-2}k_{-3}[\text{Q}][\text{H}_2\text{QMI}]^{3/2}}{k_i^{1/2}(k_{-2}[\text{Q}] + k_{-3}[\text{H}_2\text{QMI}] + k_2[\text{QMI}])} \times (k_{-5}[\text{Q}] + k_{-4}[\text{QMI}])^{1/2}. \quad (15)$$

Мы обработали по формуле (15) экспериментальные данные на рис. 6 итерационными методами, используя полученное в [3] значение  $k_{-4} = 6.4 \times 10^{-3}$  л/(моль с). При обработке каждой кривой находились три параметра  $k_2$ ,  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$  при фиксированном значении  $k_{-5}$ , которое меняли в диапазоне  $(0.5\text{--}5) \times 10^{-3}$  л/(моль с) с шагом  $5 \times 10^{-4}$  л/(моль с). При сопоставлении полученных таким образом результатов оказалось, что наилучшие результаты

вновь получаются при  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с). Значения  $k_2$ ,  $k_{-2}$  и  $k_{-3}$ , полученные для каждой серии опытов при  $k_{-4} = 6.4 \times 10^{-3}$  и  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с), представлены в подписи к рис. 6.

В результате изучения зависимости  $w_{\text{QMI}}$  от концентрации QMI получены следующие значения ( $k$ , л/(моль с)):

$$k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}, \quad k_2 = (3.1 \pm 0.2) \times 10^6, \\ k_{-2} = (6.8 \pm 0.9) \times 10^5, \quad k_{-3} = (1.8 \pm 0.3) \times 10^6.$$

#### Зависимость скорости реакции от концентрации 2,5-дихлоргидрохинона $\text{Ar}(\text{OH})_2$

Как видно из рис. 7, добавки  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  оказывают слабое ингибирующее действие на реакцию Q с  $\text{H}_2\text{QMI}$ . Заметим, что при изучении прямой реакции QMI с  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  мы наблюдали аналогичный эффект добавок Q [5]. Из соотношения (2) получаем формулу для скорости реакции в присутствии  $\text{Ar}(\text{OH})_2$ :

$$w_{\text{QMI}} = \frac{k_{-2}k_{-3}[\text{Q}]^{3/2}[\text{H}_2\text{QMI}]}{k_i^{1/2}(k_{-2}[\text{Q}] + k_{-3}[\text{H}_2\text{QMI}] + k_3[\text{Ar}(\text{OH})_2])} (k_{-5}[\text{Q}] + k_{-6}[\text{Ar}(\text{OH})_2])^{1/2}. \quad (16)$$

Формула (16) аналогична формуле (15) для зависимости  $w_{\text{QMI}}$  от концентрации QMI, и поэтому

разный вид кривых на рис. 6 и 7 свидетельствует о том, что при близких концентрациях QMI и

**Таблица 2.** Константы скорости элементарных стадий ( $k_{298}$ , л/(моль с)), полученные в настоящей работе при изучении цепной реакции Q с  $H_2QMI$ , а также найденные в работе [5] при изучении обратной цепной реакции  $QMI$  с  $Ar(OH)_2$

Стадия	Обратная реакция $Q + H_2QMI$	Прямая реакция $QMI + Ar(OH)_2$ [5]
(1, -1)	$k_1 = ?$ $2k_{-1} = 8 \times 10^8$	$k_1 = (3.5 \pm 1) \times 10^{-4}$
(2, -2)	$k_2 = (3.1 \pm 0.2) \times 10^6$ $k_{-2} = (6.3 \pm 1.3) \times 10^5$	$k_2 = (1.8 \pm 0.7) \times 10^6$ $k_{-2} = (6 \pm 2.5) \times 10^5$
(3, -3)	$k_3 = (3.4 \pm 0.8) \times 10^5$ $k_{-3} = (2.7 \pm 1) \times 10^6$	$k_3 = (2.4 \pm 0.6) \times 10^5$ $k_{-3} = (2.3 \pm 0.3) \times 10^6$
(4, -4)	$2k_4 = 8 \times 10^8$ $k_{-4} = 6.4 \times 10^{-3}$ [3]	
(5, -5)	$2k_5 = 8 \times 10^8$ $k_{-5} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$   $k_{-5} = ?$	
(-1, 1)	$2k_{-1} = 8 \times 10^8$	
(6, -6)	$k_1 = ?$ $2k_6 = 8 \times 10^8$ $k_{-6} = (2.2 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$k_1 = (3.5 \pm 1) \times 10^{-4}$ $k_{-6} = (0.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$

$Ar(OH)_2$  значение  $k_{-4}[QMI] \gg k_{-6}[Ar(OH)_2]$ , или что  $k_{-4} \gg k_{-6}$ . Данные, представленные на рис. 7, использованы нами для оценки  $k_3$  и  $k_{-6}$  методом итераций. При этом  $k_{-5}$  имело фиксированное значение  $k_{-5} = 1.5 \times 10^{-3}$  л/(моль с), а  $k_{-3}$  и  $k_{-2}$  варьировали в диапазонах  $(1-5) \times 10^6$  и  $(4-9) \times 10^5$  л/(моль с) соответственно. Найденные значения  $k$  представлены в подписи к рис. 7.

В целом, при изучении зависимости  $w_{QMI}$  от концентрации  $H_2QMI$  нами были получены следующие результаты ( $k$ , л/(моль с)):

$$k_3 = (3.4 \pm 0.8) \times 10^5, \quad k_{-2} = (5.6 \pm 0.7) \times 10^5, \\ k_{-3} = (2.4 \pm 0.6) \times 10^6, \quad k_{-6} = (2.2 \pm 0.9) \times 10^{-4}.$$

Сравнивая представленные выше наборы  $k$ , можно заключить, что найденные оценки констант скорости одних и тех же элементарных стадий удовлетворительно согласуются между собой, независимо от метода, использовавшегося для их определения. В табл. 2 представлены полученные нами усредненные значения констант скорости элементарных стадий цепной реакции Q с  $H_2QMI$  в хлорбензоле при 298.2 К. Здесь же для сравнения представлены результаты, полученные в [5] при изучении обратной цепной реакции  $QMI$  с  $Ar(OH)_2$  (табл. 2).

При сопоставлении данных настоящей работы и работы [5] видно, что результаты этих двух независимых исследований дополняют друг друга, а оценки констант скорости одних и тех же элементарных реакций близки.

Таким образом, в результате изучения кинетики прямой и обратной цепных “полураций” нам впервые удалось охарактеризовать все элементарные стадии суммарной цепной обратимой реакции в системе хинонимин + гидрохинон надежными численными оценками констант скорости. Тем самым мы подтвердили предложенный ранее механизм таких реакций, показали справедливость соотношений, полученных при его кинетическом анализе, нашли способы обработки экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (грант в рамках программы “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”) и программы “Интеграция” (проект № 2.2.1.1.7181).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А.В., Варламов В.Т. // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 1. С. 63.
2. Варламов В.Т. // Там же. 1994. Т. 337. № 6. С. 757.
3. Варламов В.Т. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 836.
4. Варламов В.Т. // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 5. С. 627.
5. Антонов А.В., Варламов В.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 849.
6. Dolson M.G., Sention J.S. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 9. P. 2361.
7. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. Л.: НХТИ Всехимпром ВСНХ СССР. 1930. С. 263.
8. Антонов А.В., Гадоцкий С.Я., Варламов В.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 10. С. 1661.
9. Варламов В.Т. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4. С. 529.
10. Варламов В.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 293.
11. Wong S.K., Sytyuk W., Wan J.K.S. // Canad. J. Chem. 1971. V. 50. P. 3052.
12. Ефремкина Е.А., Худяков И.В., Денисов Е.Т. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 289.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ В АПРОТОННЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2007 г. Е. И. Грушова, А. И. Юевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: usevich@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2006 г.

Определены энтальпии водородных связей в комплексах этанола или изопропанола с апротонными растворителями – экстрагентами ароматических углеводов. Установлены значения термодинамических функций активации вязкого течения и средней степени ассоциации разбавленных растворов спирта в N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, тетраметилсульфоне. Дана оценка роли энергетических и стерических эффектов при растворении спиртов в растворителях.

Одним из методов регулирования селективных и растворяющих свойств экстрагентов – применение малых добавок полярных соединений (соэкстрагентов) [1–3]. Однако их обоснованный выбор предполагает проведение систематических исследований взаимодействий в системах экстрагент – полярная добавка различного состава.

Ранее было показано [4–6], что для улучшения свойств промышленного экстрагента фенола можно использовать такие высокополярные добавки, как N-метилпирролидон (N-МП), тетраметилсульфон (ТМС) или диметилсульфоксид (ДМСО). Поскольку было установлено, что энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) во фрагменте ассоциата (комплекса) коррелирует с величиной обобщенного дипольного момента [7], то перечисленные добавки, обладая высоким дипольным моментом и способностью образовывать Н-связи с фенолом, по-видимому, повышают напряженность молекулярного силового поля экстрагента и вызывают локальные изменения в его упорядоченной структуре. В результате улучшаются как селективные, так и растворяющие свойства фенола.

Однако N-МП, ТМС, ДМСО широко используются в промышленной экстракции и в качестве индивидуальных разделяющих агентов. Поэтому представляло интерес исследовать влияние добавок некоторых полярных протонодонорных соединений на структурные характеристики этих растворителей.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии были определены энергии водородных связей и структурно-термодинамические характеристики бинарных жидких си-

стем состава апротонный растворитель (N-МП, ТМС, ДМСО) – спирт (этанол, изопропанол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку растворителей к исследованию осуществляли по известным методикам [8–10]. N-МП, ТМС, ДМСО,  $CCl_4$  марки “ч.д.а.” перегоняли под вакуумом над молекулярными ситами NaA с отбором средней фракции. Абсолютизацию спиртов осуществляли последовательно обработкой безводным сульфатом меди, перегонкой над оксидом кальция и азеотропной осушкой с бензолом. Пробы для спектрального анализа представляли растворы апротонных растворителей разных концентраций: 0.01, 0.05 и 0.1 М – в 0.05 М растворе спирта в четыреххлористом углероде.

Спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “Nexus” (Thermo Nicolet, США) с призмой из CsI (разрешение –  $0.5 \text{ см}^{-1}$ , точность по волновому числу –  $0.01 \text{ см}^{-1}$ ) в области  $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  с обработкой данных на ЭВМ. Толщина кюветы, выбранная экспериментально, составляла 0.217 см. Образование комплексов только между донором (спиртом) и апротонным растворителем контролировали по независимости спектра от концентрации акцептора. По полученным спектрам оценивали частоту максимума поглощения валентных колебаний гидроксильных групп индивидуальных спиртов ( $\nu_1$ ) и комплексов с акцепторами ( $\nu_2$ ).

Расчет энергии водородных связей ( $\Delta H$ , кДж/моль) в исследуемых системах осуществляли на основании правила интенсивностей [11]:

$$-\Delta H = 12.15 \Delta B^{1/2},$$

**Таблица 1.** Параметры полос  $\nu(\text{OH})$  и энтальпии Н-комплексов

Акцептор протона	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta B^{1/2}, \text{см}^{-1}(\text{л/моль})^{1/2}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$
донор протона – этанол					
N-МП	3633	3446	187	1.54	18.69
ТМС	3633	3550	83	0.87	10.58
ДМСО	3633	3430	203	1.62	19.7
донор протона – изопропанол					
N-МП	3626	3442	184	1.52	18.49
ТМС	3626	3541	85	0.88	10.78
ДМСО	3626	3427	199	1.60	19.46
донор протона – фенол					
N-МП	3610	3279	664	2.20	26.76, 24.87 [13]
ТМС	3610	3446	164	1.41	17.51, 10.06 [13]
ДМСО	3610	3254	356	2.29	27.91, 27.56 [13], 28.07 [14]

**Таблица 2.** Кинематическая вязкость ( $\nu'$ ), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы N-МП + этанол ( $x$  – содержание этанола)

$x, \text{мол. \%}$	$\nu', \text{мм}^2/\text{с}$			$\Delta G^\#, \text{кДж/моль}$		$\Delta S^\#, \text{кДж/(моль К)}$	$\Delta H^\#, \text{кДж/моль}$	$f$
	20°C	30°C	40°C	20–30°C	30–40°C			
0	1.8440	1.5685	1.3595	15.39	7.61	0.26	94.0	5.5
3	1.6944	1.4666	1.2635	14.01	7.87	0.21	76.1	6.0
5	1.6877	1.4475	1.2561	14.74	7.56	0.24	87.2	6.7
8	1.6808	1.4288	1.2366	15.44	7.67	0.26	93.9	6.5
10	1.6695	1.4110	1.2193	15.89	7.74	0.27	98.2	6.9
100	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.7	4.4

где  $\Delta B^{1/2}$  может быть определено согласно [12] по уравнению

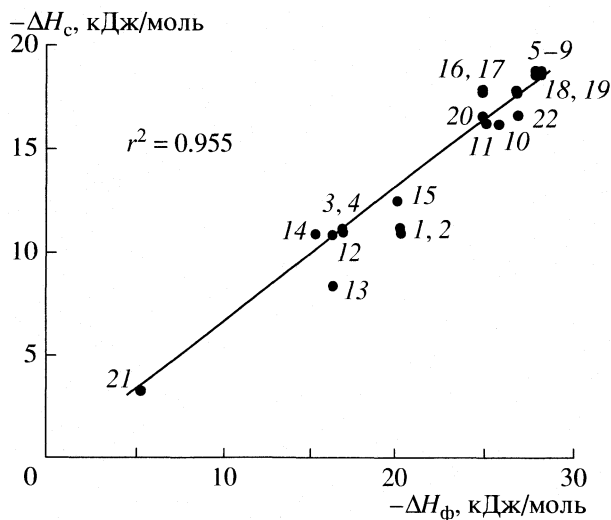
$$\Delta B^{1/2} = 0.146(\nu_1 - \nu_2)^{1/2} - 0.46.$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные спектральные характеристики и рассчитанные значения энергии водородных связей представлены в табл. 1. Для подтверждения достоверности методики исследования в табл. 1 с опоставлены энтальпии Н-связей в системах фенол – апротонный растворитель, определенные авторами работы и приведенные в источниках информации. Кроме того, для исследованных систем, как видно из рис. 1, соблюдается выявленная в [14]

прямолинейная зависимость между энергией Н-связей в системах спирт – апротонный растворитель и фенол – апротонный растворитель.

Энергия Н-связей в системах спирт – спирт составляет не менее 20 кДж/моль [15], а энергия ассоциативного взаимодействия между молекулами N-МП, ТМС и ДМСО равна соответственно 31.8, 36.6 и 3.95 кДж/моль [7]. Для исследованных систем спирт – апротонный растворитель энергия Н-связей не достигает 20 кДж/моль (табл. 1). Можно ожидать, что столь существенное различие в энергиях ассоциативного взаимодействия приведет к тому, что в разбавленных растворах спиртов в апротонных растворителях, где практически исключаются взаимодействия между гидроксильными группами, локальное ослабление межмолекулярных

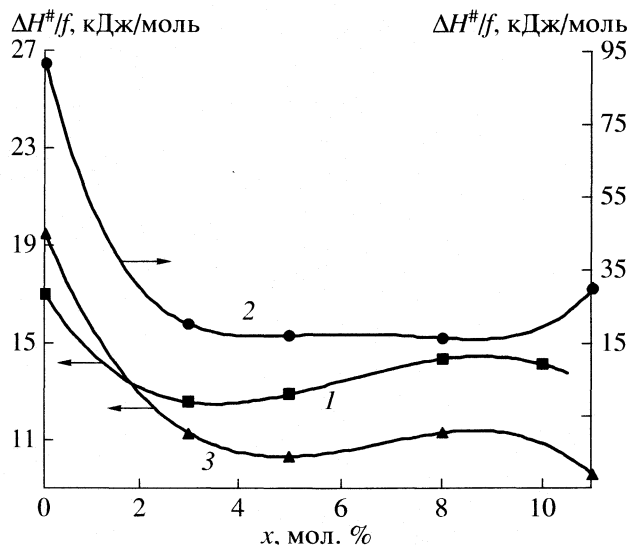


**Рис. 1.** Взаимосвязь между энтальпиями водородных связей в системах фенол – основание ( $\Delta H_{\text{ф}}$ ) и спирт – основание ( $\Delta H_{\text{с}}$ ): 1 – фенол – ТМС [13] и этанол – ТМС; 2 – фенол – ТМС [13] и изопропанол – ТМС; 3 – фенол – ТМС и этанол – ТМС; 4 – фенол – ТМС и изопропанол – ТМС; 5 – фенол – ДМСО [13] и *трет*-бутанол – ДМСО [12]; 6 – фенол – ДМСО [12] и этанол – ДМСО; 7 – фенол – ДМСО [13] и изопропанол – ДМСО; 8 – фенол – ДМСО и этанол – ДМСО; 9 – фенол – ДМСО и изопропанол – ДМСО; 10, 11 – фенол – диметилформамид [13] и  $\text{RCH}_2\text{OH}$  – диметилформамид [12]; 12, 14 – фенол – ацетонитрил [13] и  $\text{RCH}_2\text{OH}$  – ацетонитрил [12]; 13 – фенол – ацетонитрил и *трет*-бутанол – ацетонитрил; 15 – фенол – диоксан [13] и  $\text{RCH}_2\text{OH}$  – диоксан [12]; 16 – фенол – N-МП [13] и этанол – N-МП; 17 – фенол – N-МП [13] и изопропанол – N-МП; 18 – фенол – N-МП и этанол – N-МП; 19 – фенол – N-МП и изопропанол – N-МП; 20 – фенол – N-МП [13] и *трет*-бутанол – N-МП [12]; 21 – фенол – ацетон [13] и *трет*-бутанол – ацетон [12]

кулярных связей повлечет образование дефектов в структуре жидкой фазы.

Поскольку характером ММВ определяются термодинамические характеристики жидкой фазы, то согласно [16–18], были исследованы вязкостные свойства растворов этанола в N-МП, ТМС, ДМСО и определены энергия Гиббса ( $\Delta G^\#$ ), энтальпия ( $\Delta H^\#$ ), энтропия ( $\Delta S^\#$ ) активации вязкого течения и средняя степень ассоциации ( $f$ ) для указанных систем (табл. 2–4). Как видно, кинематическая вязкость смесей в исследованном диапазоне составов и температур монотонно уменьшается с увеличением концентрации спирта. Концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения для систем ТМС – этанол и ДМСО – этанол также имеют монотонный характер, в то время как для системы N-МП – этанол эти функции проходят через минимум.

Как известно, характер зависимостей  $\Delta G^\# = f(x)$  и  $\Delta G^\# = f(T)$  определяется соотношением энтальпийной и энтропийной составляющих энергии активации вязкого течения. Анализ концентраци-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметра  $\Delta H^\#/f$  для смесей этанола с N-МП (1), ТМС (2) и ДМСО (3).

онных зависимостей величин  $\Delta S^\#$  показывает, что малые добавки этанола оказывают деструктурирующее действие в отношении изучаемых апротонных растворителей.

По величине  $\Delta H^\#$ , отражающей суммарный эффект образования, перемещения “активированного комплекса” и затраты на образование “полости” молекулярных размеров, исследуемые системы можно расположить в следующий убывающий ряд: N-МП – этанол, ТМС – этанол, ДМСО – этанол. Однако сопоставление значений параметра  $\Delta H^\#/f$  (рис. 2), представляющего собой удельное значение энтальпии активации вязкого течения, показывает, что в области разбавленных растворов наибольшими энергетическими затратами характеризуется перемещение структурной единицы ассоциата системы ТМС – этанол, а наименьшими – ДМСО – этанол. Вместе с тем при добавлении этанола в ТМС наблюдается наиболее сильное уменьшение удельной энтальпии активации вязкого течения, в то время как для N-МП влияние добавки спирта на величину  $\Delta H^\#/f$  наименьшее значительно. Отмеченный факт вполне согласуется с приведенными выше данными по энергиям специфического взаимодействия в индивидуальных растворителях и их смесях с этанолом (табл. 1): наибольшее различие между энергиями ассоциативного взаимодействия апротонный растворитель – апротонный растворитель и апротонный растворитель – спирт имеет место для системы ТМС – этанол, наименьшее – для системы N-МП – этанол.

Таким образом, в области разбавленных растворов добавки низкомолекулярных спиртов способны вызывать значительные изменения в струк-

**Таблица 3.** Кинематическая вязкость ( $\nu'$ ), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы ТМС + этанол

$x$ , мол. %	$\nu'$ , мм <sup>2</sup> /с			$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль		$\Delta S^\ddagger$ , кДж/(моль К)	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$f$
	30°C	40°C	60°C	30–40°C	40–60°C			
0	8.1766	6.3330	4.1453	33.56	21.05	0.42	156.0	1.7
3	6.0072	4.7507	3.2138	21.04	19.62	0.05	35.39	1.7
5	5.0767	4.0661	2.7874	20.05	19.05	0.01	30.16	1.7
8	3.6843	3.0397	2.1618	17.73	17.46	0.02	20.46	1.2
11	3.5375	2.8742	2.0573	18.92	17.17	0.04	36.60	1.2
100	1.8202	1.5187	–	16.82	–	–	–	4.4

**Таблица 4.** Кинематическая вязкость ( $\nu'$ ), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы ДМСО + этанол

$x$ , мол. %	$\nu'$ , мм <sup>2</sup> /с			$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль		$\Delta S^\ddagger$ , кДж/(моль К)	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$f$
	20°C	30°C	40°C	20–30°C	30–40°C			
0	2.3720	1.9439	1.6328	17.20	16.11	0.05	33.18	1.7
3	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.66	2.6
5	2.1189	1.7374	1.4563	17.15	16.47	0.03	27.12	2.6
8	1.9708	1.6209	1.3655	16.93	16.06	0.04	29.68	2.6
11	1.9042	1.5723	1.3260	16.63	15.98	0.03	26.16	2.7
100	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.66	4.4

туре базового апротонного растворителя, что, по-видимому, отразится и на его экстракционных свойствах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушова Е.И., Кучук А.В. Патент РФ № 2202529 от 04.05.2001. // Б. И. 2003. № 11.
2. Юсевич А.И., Кучук А.В., Чуманевич О.С., Грушова Е.И. // Тез. XVII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. Т. 2. Казань, 2003. С. 456.
3. Грушова Е.И. // Кат. докл. III Междунар. конф. "Экстракция органических соединений". Воронеж, 2005. С. 227.
4. Грушова Е.И., Бондарук О.Н., Талерко Е.С. // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технол. орг. в-в. 2001. Вып. IX. С. 73.
5. Грушова Е.И., Кириллова М.В. Патент РБ № 7235 от 01.03.2002. // Б. И. 2005. № 3.
6. Грушова Е.И., Бондарук О.Н., Юсевич А.И., Кучук А.В. Патент РБ № 6821 от 1 1.07.2001. // Б. И. 2005. № 1.
7. Грушова Е.И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводов в бинарных полярных растворителях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1980. 21 с.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 560 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1975. 561 с.
10. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1970. 720 с.
11. Иогансен А.В., Куркчи Г.А., Левина О.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т.18. №4. С. 676.
12. Рассадин Б.В. Инфракрасные спектры и энергии водородных связей фенола и некоторых NH-кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1969. 19 с.
13. Иогансен А.В. Интенсивности инфракрасных спектров и водородные связи: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1969. 56 с.
14. Рассадин Б.В., Иогансен А.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т.17. №5. С. 1037.
15. Смирнова Н.А. Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
16. Образцов В.И., Хрусталева А.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.
17. Меринов Ю.А., Березов Л.В., Гузев В.В. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 1. С. 51.
18. Кийко С.М., Уржунцева В.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1706.

## STRUCTURE AND SPECTRA OF THE HYDROGEN BONDING COMPLEXES FORMED BY 2-PYRIDONE

© 2007 Chao Yan\*, Ninghai Su\*\*, Shi Wu\*

\*Department of Chemistry

\*\*Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China

E-mail: wushi@zju.edu.cn

Received July, 19, 2006

**Abstract** – The self-assembly complexes formed by the 2-pyridone derivatives were theoretically studied using the AM1 and DFT methods to acquire the binding energies. The UV, IR and NMR spectra for the complexes were calculated with INDO/CIS, AM1 and B3LYP/3-21G methods, respectively. It was shown that the complex could be formed by two monomers via the double hydrogen bonding owing to the negative binding energy. The binding affinity increased due to the substituents on the monomers. But this stimulating effect depended on the simultaneous influences of the electronic and steric effects. The first absorption bands the UV spectra of the complexes were blue-shifted relative to that of the monomer because of their larger LUMO-HOMO energy gaps. As hydrogen bonds were formed, the stretching vibrations of the N-H bonds of the monomers were weakened in the IR spectra of the complexes. And the chemical shifts of the carbon atoms of the C=C bonds as well as the C≡C bonds were changed downfield in the <sup>13</sup>C NMR spectra.

Hydrogen bonding self-assembly has the important applications in the formation of the liquid-crystal polymers and molecular aggregations of the living organisms [1–8]. Wong et al. [1] studied the quadruple hydrogen-bonding core produced by dimeric 2-ureido-4-pyrimidinone. They found that the stabilities of the dimers were exceptionally strong and the nonpolar microenvironment could be created. Moorthy et al. [2] synthesized a series of the three-dimensional molecules based on the biaryls by the supramolecular self-assembly. The X-ray diffraction revealed that the helical hydrogen-bonded assembly led to the generation of channels in the crystal lattice. Williams et al. [3] studied the dimerization of asymmetric dipyrindones and polymerization of symmetric isomers. They believed that the dimerization was distinctly favored in aprotic solvents with small dielectric constants. Weatherhead-Kloster et al. [4] synthesized 1,4-piperazine-2,5-dione, which was crystallized by several steps to produce the polymorphic crystalline forms as determined by the X-ray analysis.

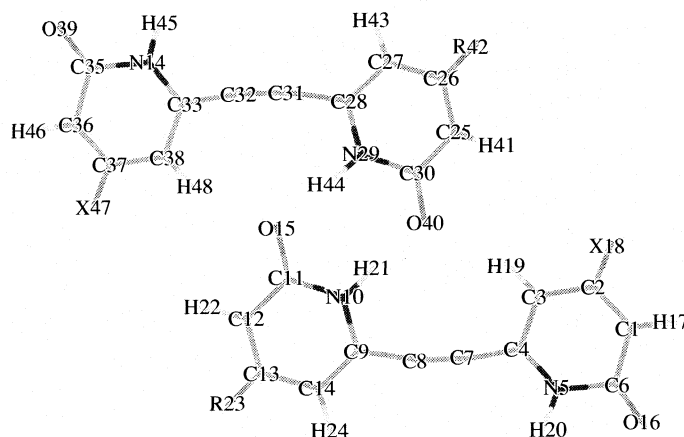
The polymorphs exhibited different hydrogen-bonding networks. Li et al. [5] prepared C-deoxynucleosides participating in the formation of the triplex native DNA. They explored the hydrogen bonding interaction between the C-deoxynucleosides and the A:T base pair in DNA. Cate et al. [6] described the hydrogen-bonded oligomer formed by the melamine and cyanuric acid. This oligomer constituted the macrocyclic structures, two of which could be used to recognize the functionalized calix[4]arene face to face via hydrogen bonding. The multivalent complementary recognizing site in the oligomer was used very efficiently to bind the multiple guests. Sun et al. [7] investigated the self-assembly and the magnetic coupling interaction of the

copper complex with the hydrogen bonding. The orbital analysis showed that the superexchange interaction in the hydrogen-bonded Cu dimer came from the overlap between the orbitals on the Cu ions and O atoms, whereas the hydrogen bridges did not participate in magnetic coupling according to the DFT calculation. Glaser et al. [8] worked out the hydrogen bonding assembly of some small aromatic compounds.

There have been only a few reports on the hydrogen bonding complexes formed by dipyrindone. Dipyrindone easily self-assembles via hydrogen bonding in aprotic solvent to form the planar linear polymers, the property which were used to form the polymers with the liquid-crystal characteristics. Theoretical study on these complexes based on dipyrindone was carried on using AM1, INDO/CIS and DFT methods here. The effects of the substituting groups on the stabilities of the complexes were explored. And the UV, IR and NMR spectra were calculated in the passage.

### Calculational Methods

The binding energy  $\Delta E$  was equal to the difference between the total energy of a complex and the energies of the two monomers. The AM1 and DFT methods in Gaussian 03 package [9] were used to study the structures and spectra of supra-molecular complexes [10–14]. The dimer of 2-pyridone (complex I) was formed via hydrogen bonds (see Fig. 1). In the initial input of complex I, the two monomers were located at the same plane, and the lengths of the hydrogen bonds were assumed within 0.20–0.22 nm. Geometry optimization for the monomer and the complex was performed using the AM1 and DFT methods at B3LYP/STO-3G and



**Fig. 1.** The geometries of complexes I–X at the B3LYP/3-21G level. Complex I: R = X = H; Complex II: R = X = F; Complex III: R = X = Cl; Complex IV: R = X = Br; Complex V: R = X = I; Complex VI: R = OH, X = H; Complex VII: R = OCH<sub>3</sub>, X = H; Complex VIII: R = NH<sub>2</sub>, X = H; Complex IX: R = NH(CH<sub>3</sub>), X = H; Complex X: R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, X = H.

B3LYP/3-21G levels, step by step, to achieve the binding energy of complex I. Complexes II–X were designed through changing the substituents on the monomers as shown in Fig. 1, and optimized with the same procedure.

On the basis of the B3LYP/3-21G optimized geometries, the electronic spectra of the complexes were computed using the INDO/CIS method as in the ZINDO program without any parameter adjustments [15–21]. 197 configurations represented states generated by exciting electrons from 14 highest occupied molecular orbitals (HOMO) into 14 lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO), and the ground state. At last, the IR frequencies of the complexes were calculated using the AM1 method. The NMR spectra for the monomer and complexes were computed with the GIAO method at B3LYP/3-21G level.

The basis set superposition error (BSSE) rectification was performed using the counterpoise method with DFT at B3LYP/STO-3G and B3LYP/3-21G levels. One of the monomers in the dimer was considered existing in the field formed by the other monomer. All of the atoms in the other monomer were considered as the point charges. The energies of the two monomers calculated in this way were compared with that of the dimer, thus the binding energy of the dimer after the BSSE rectification was obtained.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Configurations and stabilities*

The binding energies  $\Delta E$  for complexes I–X optimized with the AM1 and DFT methods were shown in Table 1. It could be seen that the double hydrogen-bonding energy of complex I optimized with the AM1 method was  $-41.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ , bigger than the calculated value  $-15.42 \text{ kJ mol}^{-1}$  for melamine and cyclotriurea [14]. It was reported that the experimental binding energy for complex I was bigger than  $-26.99 \text{ kJ mol}^{-1}$  [3], which supported the above calculated result. Further study showed that the hydrogen-bonding energy of complex I was increased due to the weak hydrogen bonds O15...H48 and O40...H19 besides O15...H44 and O40...H21. These more hydrogen bonds made the molecules and hydrogen bonds deformed, which was compatible with the structural analysis that the dimer was non-planar with an angle of  $29^\circ$  and the hydrogen bonds were bent about  $13^\circ$  from the linear form without any energetic cost [3].

The binding energies for complexes II to X were basically greater than that of complex I, illustrating that the formation of hydrogen bonds could be accelerated by the substituting groups. The binding energy for complex VII was larger than that of complex VI, because the electron-donating capacity of  $-\text{OCH}_3$  was stronger than that of OH. The binding energies for complexes II to V optimized with the AM1 method were decreased gradually owing to the weak electron-attracting

**Table 1.** The binding energies ( $-\Delta E$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) of complexes I–X optimized with the three methods

Method	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
AM1	41.58	43.71	42.53	42.00	41.83	45.08	45.15	43.72	43.26	43.31
B3LYP/STO-3G	231.47	232.55	225.75	230.82	234.93	239.19	242.18	237.07	237.75	241.77
B3LYP/3-21G	169.72	181.10	179.38	180.98	178.41	178.46	179.35	178.27	177.22	178.72

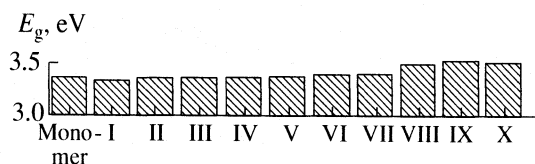


Fig. 2. HOMO-LUMO energy gaps ( $E_g$ ) of the monomer and complexes I–X.

capacities of the halogen groups, which increased electron density on N29. The binding energies for complexes VIII to X optimized with the B3LYP/STO-3G method were gradually increased as a result of the stronger electron-donating abilities of the substituents. The irregular change of the binding energies for complexes VIII to X optimized with the other two methods resulted from the large steric effect of the methyl groups on the amido groups.

The lengths of the hydrogen bonds in the complexes were changed with the change of the substituents. The lengths of the hydrogen bonds in complex I were 0.1665 nm, shorter than the common one. This was consistent with the X-ray crystallographic length 0.1716 nm of the O...H bond, responsible for the linear polymeric motif with more hydrogen bonds of dipyrindone [22]. So the hydrogen bonding energy of complex I was large. The hydrogen bonds lengths could be shortened both by the electron-attracting and by the electron-donating group. And minor differences in the subunit structure of the complexes could have a profound effect on the aggregation behavior [23]. For instance, the lengths of the hydrogen bonding in complexes II, V and VI were 0.1635, 0.1659 and 0.1652 nm, and they all had the bigger binding energies compared with that of complex I.

BSEs of most hydrogen-bonded complexes are smaller than 10 kJ mol<sup>-1</sup> [24]. For instance, BSEs for the three complexes formed by melamine and cyclotri- one derivatives are 0.4820, 5.3979 and 1.1856 kJ mol<sup>-1</sup>, with the B3LYP/6-31G(*d*) method [13]. Here the binding energy after the BSSE rectification for complex I were -228.65 and -169.52 kJ mol<sup>-1</sup> at the B3LYP/STO-3G and B3LYP/3-21G levels, respectively. Compared with the corresponding uncorrected values -231.47 and -169.72 kJ mol<sup>-1</sup> in Table 1, the errors for complex I were 2.82 and 0.20 kJ mol<sup>-1</sup> at the B3LYP/STO-3G and B3LYP/3-21G levels, respectively. These errors were very small compared with those of the other complexes reported in the reference [24].

### Electronic Structure

The LUMO-HOMO energy gaps of the monomer and complexes I–X optimized with the B3LYP/3-21G method were demonstrated in Fig. 2. The energy data of HOMO (39) and LUMO (40) in the monomer were -5.8725 and -2.5152 eV, and the energy gap was 3.3574 eV. The energies of HOMO (78) and LUMO (79) in complex I

were -5.7501 and -2.4169 eV, and the energy gap was 3.3330 eV, a little different from that of the monomer. It demonstrated that the hydrogen bonding between the monomers changed the electronic properties of the complexes, and increased the HOMO energy. The contribution coefficients of the atomic orbital  $p_z$  of F18 to the molecular orbitals (77) and (78) in complex II were -0.1930 and -0.1927, respectively, displaying that fluorine atom had certain effect on the frontier molecular orbitals of the complex, which changed the energy gap. The energy gaps for complexes II–X were wider than that of complex I, illustrating that both the electron-attracting and electron-donating groups could affect the energy gap. At the same time, the energy gaps of complexes II–V were increased gradually, which was relevant to the steric effects and electron-donating capabilities of the substituents.

The Mulliken charge of the monomer in complex I was 0.0003, approximately zero, showing that almost no electrons were transferred between the monomers during the formation of complex I. The Mulliken charges of the monomers in complexes II to V were -0.000004, -0.0000080 and -0.000003, respectively, indicating that the substituting groups had little effect on the charge transfer. The Mulliken charges of O15 and O40 were -0.5569, and those of H44 and H21 were 0.3772 in complex I. This displayed that the two monomers were linked through the hydrogen bonding formed by O15 and H44 as well as O40 and H21.

### Electronic absorption spectra

The strongest absorption peak of the monomer appeared at 371.3 nm, and other strong absorptions were located at 274.1 and 240.1 nm (table 2). It was determined that the experimental UV band for the cis-tautomer of dipyrindone emerged at 332 nm [22]. All of the absorption peaks above emerged in the electronic spectrum of complex I, but blue-shifted. Compared with the electronic spectrum of the monomer, the absorption peaks became fewer and narrower. The first absorption peak at 356.7 nm of complex I was produced by the electronic transition from  $a_g(77)$  to  $a_g(79)$ . The second absorption at 305.6 nm was arisen from the electronic transition from  $b_u(70)$  to  $b_u(80)$ . The absorption peaks of complex II resembled those of complex I with the exception of a small shoulder at 305.6 nm. The absorption located at 245.3 nm in complex II was distinctly red-shifted relative to the absorption peak 234.1 nm of complex I. The absorption peaks of complex V were much different from those of complex I within the range of 220–300 nm. Complex V owned a strong peak at 229 nm which was produced by the electronic transition from  $a_g(79)$  to  $a_g(91)$ , but complex I did not. The strong peak of complex VIII at 225 nm was produced by the electronic transition from  $b_u(71)$  to  $b_u(85)$ , stronger than that of complex VI. In addition, the first absorption peaks of complexes II, V, VI, and VIII were blue-shift-

**Table 2.** The electronic spectra of the monomer and complexes I, II, V, VI and VIII

$\lambda$ , nm	$f$	Transition	coeff.	$\lambda$ , nm	$f$	Transition	coeff.
Monomer				Complex I			
371.3	0.9234	$a_g(39) \rightarrow b_u(40)$	-0.9153	356.7	1.9938	$a_g(77) \rightarrow a_g(79)$	-0.5786
338.0	0.0011	$b_u(37) \rightarrow b_u(40)$	-0.5382	305.6	0.0011	$b_u(70) \rightarrow b_u(80)$	-0.4384
326.5	0.0010	$b_u(37) \rightarrow b_u(42)$	0.5073	291.6	0.0026	$a_g(69) \rightarrow a_g(79)$	-0.3088
276.8	0.0019	$a_g(39) \rightarrow a_g(44)$	-0.8161	290.5	0.0940	$a_g(76) \rightarrow b_u(80)$	0.4660
274.1	0.1910	$a_g(39) \rightarrow b_u(42)$	-0.5957	266.2	0.0014	$a_g(78) \rightarrow a_g(88)$	0.7008
240.1	0.3890	$a_g(39) \rightarrow b_u(42)$	0.5233	264.8	0.5242	$a_g(77) \rightarrow a_g(83)$	-0.3665
Complex II				Complex V			
355.8	1.8113	$a_g(89) \rightarrow b_u(92)$	-0.6475	349.2	2.1278	$b_u(89) \rightarrow a_g(91)$	-0.4872
290.4	0.0045	$b_u(84) \rightarrow a_g(97)$	-0.3298	321.5	0.0036	$b_u(89) \rightarrow b_u(97)$	-0.5310
290.3	0.1866	$b_u(90) \rightarrow a_g(93)$	0.4939	308.2	0.0028	$b_u(87) \rightarrow b_u(95)$	-0.4739
268.3	0.0110	$b_u(90) \rightarrow a_g(91)$	-0.5815	289.0	0.0018	$a_g(85) \rightarrow a_g(91)$	0.2802
268.3	0.0013	$b_u(90) \rightarrow b_u(92)$	-0.5729	288.9	0.0018	$a_g(85) \rightarrow b_u(92)$	-0.2800
267.2	0.4997	$b_u(90) \rightarrow a_g(95)$	0.4193	286.6	0.1236	$a_g(88) \rightarrow b_u(92)$	0.4476
Complex VI				Complex VIII			
352.6	2.0758	$b_u(84) \rightarrow a_g(85)$	-0.6515	351.5	1.8534	$b_u(84) \rightarrow a_g(85)$	0.6558
292.9	0.0047	$a_g(79) \rightarrow a_g(87)$	0.3319	295.0	0.0018	$a_g(74) \rightarrow b_u(86)$	0.3459
288.7	0.1602	$b_u(82) \rightarrow b_u(86)$	0.4742	290.7	0.1544	$a_g(82) \rightarrow b_u(86)$	0.4618
279.4	0.0018	$b_u(84) \rightarrow a_g(93)$	0.5726	279.9	0.0010	$b_u(80) \rightarrow b_u(90)$	0.4810
263.4	0.4627	$a_g(81) \rightarrow a_g(85)$	-0.4888	263.9	0.2141	$b_u(84) \rightarrow a_g(89)$	0.4129
253.9	0.5133	$b_u(84) \rightarrow b_u(92)$	0.5012	262.7	0.0015	$a_g(83) \rightarrow b_u(86)$	-0.5968

ed compared with that of complex I owing to their wider energy gaps.

The first absorption peaks as well as the stronger peaks of complexes III, IV, VII and IX were all blue-shifted relative to that of complex I due to their greater LUMO-HOMO energy gaps. The strongest absorptions of complexes II to V were gradually blue-shifted, in harmony with their increasing energy gaps. The electronic spectra of complexes II, III and IV looked alike, indicating that the halogen atoms possessed the little effect on the electronic spectra except the iodine atom. The long-waved absorption peaks at 355.4 nm of complex VII was red-shifted relative to 352.6 nm of complex VI, and their absorptions differed below 250 nm. That was because the strong electron-attracting ability and large steric effect of the  $-\text{OCH}_3$  group. The similar electronic spectra of complexes X and IX had more and wider absorptions than those of complex VIII.

#### IR-spectra

In the monomer, the stretching vibrations of the N-H bonds were located at 3330–3350  $\text{cm}^{-1}$ , and those of the aromatic ring as well as C≡C bonds were computed to be at 791.8 and 2033.1  $\text{cm}^{-1}$ . The stretching vibration of the C=O bond was located at 1767.9  $\text{cm}^{-1}$ ,

which was consistent with the experimental value 1672  $\text{cm}^{-1}$  [3]. The scale factor was 0.95.

The absorptions bands of complex I looked similar to those of the monomer, but there was much difference in intensity. There was the strongest peak at 2776.7  $\text{cm}^{-1}$  in complex I (Fig. 3), which was arisen from the formation of the hydrogen bond. The stretching vibration frequencies of the N-H bonds in the monomer and complex I emerged at 3341.0 and 3340.9  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, illustrating that the N-H stretching vibrations in the monomer were weakened due to the formation of the hydrogen bonding.

These results were in agreement with the previous calculations [10, 13]. Gallant et al. also proved by the X-ray study that the length 0.1061 nm of the N-H bond was longer than the usual since the hydrogen bonds existed in the crystal of dipyrindone [22]. In addition, the strong peak at 1915.3  $\text{cm}^{-1}$  was red-shifted relative to that of the monomer (2033.1  $\text{cm}^{-1}$ ), resulted from the weakening of the C≡C bonds with the formation of the hydrogen bond and distortion of the whole skeleton of the monomer. The C=O stretching vibration (1763.6  $\text{cm}^{-1}$ ) was also weakened, relative to 1767.9  $\text{cm}^{-1}$  in the monomer, due to the formation of the hydrogen bonds. This was in good agreement with the experiment that the stretching vibrations of the C=O

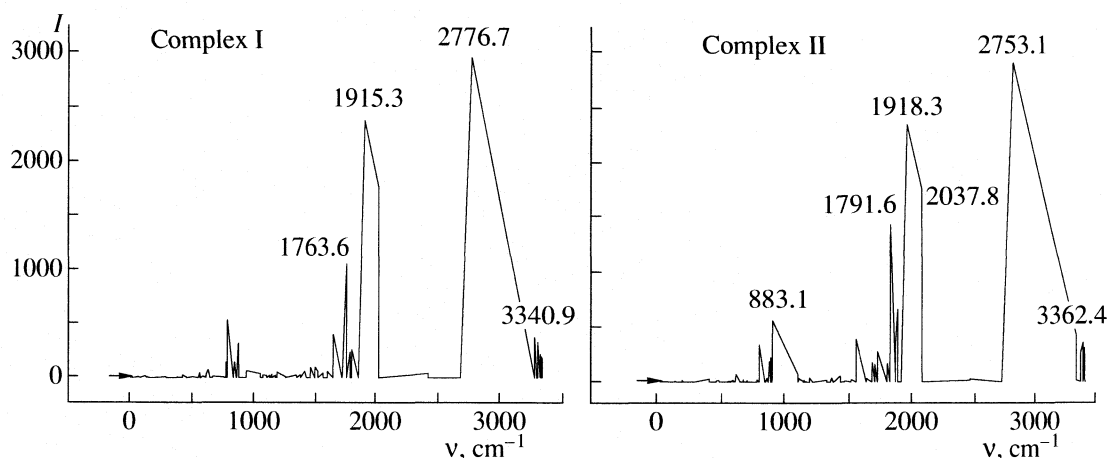


Fig. 3. The IR spectra of the complexes within the AM1 method.

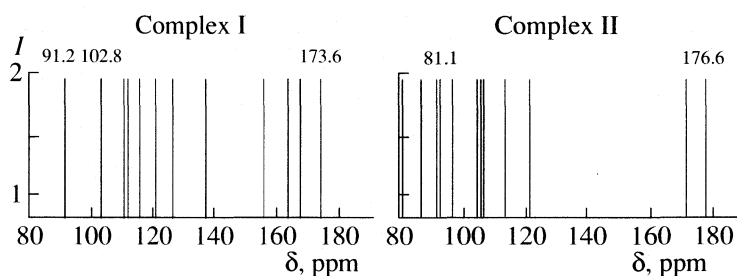


Fig. 4. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the monomer and some complexes at B3LYP/3-21G level.

bonds in the monomer and dimer were 1672 and 1654  $\text{cm}^{-1}$  [3].

The strongest absorption peaks of complexes II, V–X were situated at 2753.1, 2768.5, 2742.6, 2737.3, 2752.2, 2759.8 and 2741.0  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, red-shifted in contrast to that of complex I. These absorption peaks ranging from 2730 to 2780  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to the stretching vibrations of the N29–H44 and N10–H21 bonds. Because of the formation of the hydrogen bonds, these bonds were weakened, whereas the N34–H45 and N5–H20 bonds were changed less in the vibration frequencies thanks to their far distances from the hydrogen bonds. The strongest absorption peaks for the most complexes studied except complexes III and IV were red-shifted in comparison with that of complex I, illustrating that the hydrogen bonding was amplified by the substituting groups on the monomers.

#### NMR spectra

In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the monomer, the hydrogen atom H21 with the chemical shift ( $\delta$ ) of 5.4 ppm was assigned as the hydrogen atoms of the N–H bonds. In complex I, the chemical shift of H21 became 18.1 ppm, which was basically identical to the experimental result 14.1 ppm. The reason was that the electron density on the hydrogen atom was decreased and the shield

effect was lessened with the formation of the hydrogen bonds.

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the monomer, the carbon atoms with the chemical shifts ( $\delta$ ) of 90.4 ppm were ascribed to the  $sp$ -C atoms. The carbon atoms with the chemical shifts from 105 to 157 ppm were located at the C=C bonds of the aromatic rings. The carbon atoms with chemical shifts of 169.9 ppm were situated at the C=O bonds.

In complex I, the chemical shifts (91.2 and 102.8 ppm) (Fig. 4) of the  $sp$ -C atoms were shifted into the low field. The chemical shifts at the range of 110 to 162 ppm of the carbon atoms on the C=C bonds were also changed downfield. This was because the C=C and C $\equiv$ C bonds were weakened, the overlap of the electron cloud was decreased and the shield effect was lessened thanks to the formation of the hydrogen bonds. Compared with those of the monomer, the chemical shifts of C11 and C30 on the C=O bonds were moved into the high field of 168 ppm. This was because electron density of these carbon atoms was increased and the shield effect was strengthened due to the electronegativity of the oxygen atom. On the contrary, the chemical shifts of C6 and C35 on the C=O bonds were turned into the low field till 173 ppm.

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of complexes II–V, the absorption peaks of the carbon atoms of the  $\text{C}\equiv\text{C}$  and  $\text{C}=\text{C}$  bonds were changed upfield, while those of the carbon atoms of the  $\text{C}=\text{O}$  bonds were transferred downfield, compared with those of the complex I. Simultaneously, the difference of the chemical shifts for the carbon atoms on the  $\text{C}=\text{C}$  bonds and of the  $\text{C}=\text{O}$  bonds became larger than that in complex I, which was mainly resulted from the inducing electron-withdrawing effect and the conjugated electron-donating effect of the halogen atoms on the aromatic rings. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of complexes VI to X, the absorption peaks of the carbon atoms of the  $\text{C}\equiv\text{C}$  and  $\text{C}=\text{C}$  bonds were changed upfield, whereas those of the carbon atoms of the  $\text{C}=\text{O}$  bonds were slightly transferred downfield, relative to those of the complex I. This indicated that there was a little influence of the electron-donating substituents on the chemical shifts of the carbon atoms of the  $\text{C}=\text{O}$  bonds, whereas the electron density of the carbon atoms of the  $\text{C}\equiv\text{C}$  and  $\text{C}=\text{C}$  bonds was greatly increased and the shield effect was also intensified. There exists some systematic error for the shielding value of the carbon atoms within the context of the GIAO method at B3LYP level [25].

### CONCLUSION

As stated above, the complex could be formed by the two monomers via the hydrogen bonding. The hydrogen bonding was strengthened by the existence of the substituting groups, and the LUMO-HOMO energy gaps of the complexes were increased. In the electronic spectra of the complexes, the first absorption peaks were blue-shifted compared with that of complex I. In the IR spectra, the stretching vibration frequencies of the N–H bond of the monomer were red-shifted due to the formation of the hydrogen bonds, leading to the generation of the characteristic absorption peaks ranging from 2700 to 2800  $\text{cm}^{-1}$  for the complexes. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, the chemical shifts of the carbon atoms of the  $\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}\equiv\text{C}$  bonds were changed into the low field because the intensity of the  $\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}\equiv\text{C}$  bonds was weakened thus the shield effect lessened owing to formation of the hydrogen bonds.

### REFERENCES

1. C.H. Wong, H.F. Chow, S.K. Hui, K.H. Sze. Generation-independent dimerization behavior of quadruple hydrogen-bond-containing oligoether dendrons, *Org. Lett.*, **8**, 1811–1814 (2006).
2. J.N. Moorthy, R. Natarajan, P. Venugopalan. Three-dimensional four-connecting organic scaffolds with a twist: synthesis and self-assembly, *J. Org. Chem.*, **70**, 8568–8571 (2005).
3. R.M. Williams, A. Kwast. Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Extensive self-complementary arrays of donors and acceptors, *J. Org. Chem.*, **53**, 5787–5789 (1988).

4. R.A. Weatherhead-Kloster, H.D. Selby, W.B. Miller III, E.A. Mash. Organic crystal engineering with 1,4-piperazine-2,5-diones. 6. Studies of the hydrogen-bond association of cyclo[(2-methylamino-4,7-dimethoxyindan-2-carboxylic acid)(2-amino-4,7-dimethoxyindan-2-carboxylic acid)], *J. Org. Chem.*, **70**, 8693–8702 (2005).
5. J.S. Li, B. Gold. Synthesis of C-nucleosides designed to participate in triplex formation with native DNA: specific recognition of an A:T base pair in DNA, *J. Org. Chem.*, **70**, 8764–8771 (2005).
6. M.G.J. ten Cate, D.N. Reinhoudt, M. Crego-Calama. Binding of small guest molecules to multivalent receptors, *J. Org. Chem.*, **70**, 8443–8453 (2005).
7. Y.M. Sun, R.X. Wang, C.B. Liu. Density functional study of magnetic coupling interaction in dimeric copper (II) complex with hydrogen bonded bridges, *Chem. J. Chinese Universities*, **26**, 294–298 (2005).
8. R. Glaser, H. Wu, M. Lewis. Cytosine catalysis of nitrosative guanine deamination and interstrand cross-link formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7346–7358 (2005).
9. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian 03, Revision B. 01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
10. S. Chen, Q. Teng, S. Wu. Theoretical studies on the binding affinities of  $\beta$ -cyclodextrin to small molecules and monosaccharides, *Cent. Eur. J. Chem.*, **4**, 223–233 (2006).
11. S. Wu, Q. W. Teng, X. F. Chen, R.H. Zhou. Molecular recognition and “on-off” switching of calix[4]arenes to monosaccharides pyridine derivatives, *Chem. J. Chinese Universities*, **24**, 1271–1273 (2003).
12. L.Y. Qi, Q.W. Teng, S. Wu, Z.Z. Liu. Study on molecular recognition of crown ethers to aniline and monosaccharides, *Chinese J. Struct. Chem.*, **24**, 537–540 (2005).
13. X. Chen, Y. Ding, Q. Teng, L. Xu. Theoretical studies on supramolecular complexes of anthryridone with various diaminopyridine derivatives, *Indian J. Chem.*, 46A (2007), to be published.
14. L. Zhu, Q. Teng, S. Wu. Studies on hydrogen-bonding complexes of melamine and cyclotriene, *Chem. J. Chinese Universities*, **27**, 680–683 (2006).
15. M.A. Thompson, M.C. Zerner. A theoretical examination of the electronic structure and spectroscopy of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas viridis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8210–8215 (1991).
16. S. Wu, Q. Teng. Studies on equilibrium geometries and electronic spectra for  $\text{C}_{78}\text{O}_4$ , *Int. J. Quantum Chem.*, **106**, 526–532 (2006).
17. S. Wu, Q. Teng. Studies on electronic structures and spectra of  $\text{C}_{75}\text{N}^+$ , *Chem. J. Chinese Universities*, **23**, 132–134 (2002).
18. Q. Teng, S. Wu, Z. Zhu. Theoretical studies on the structures and electronic spectra of  $\text{C}_{75}\text{B}^-$ , *Int. J. Quantum Chem.*, **91**, 39–45 (2003).
19. Q. Teng, S. Wu. Electronic structures and spectra for triepoxides of fullerene  $\text{C}_{78}\text{O}_3$ , *Int. J. Quantum Chem.*, **104**, 278–281 (2005).

20. Q. Teng, S. Wu. An INDO study on electronic structures and spectra of  $C_{79}H_2$ , *J. Mol. Stru.: THEOCHEM*, **719**, 47–51 (2005).
21. Q. Teng, S. Wu. Stability and electronic spectroscopy of isomers for  $C_{74}Si_2$ , *J. Mol. Stru.: THEOCHEM*, **756**, 103–107 (2005).
22. M. Gallant, M.T.P. Viet, J.D. Wuest. Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Association of dipyrindones joined by flexible spacers, *J. Org. Chem.*, **56**, 2284–2286 (1991).
23. D.S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett. Self-assembling supramolecular complexes, *Chem. Rev.*, **95**, 2229–2260 (1995).
24. X. Zhou, Z. Zhou, H. Fu, Y. Shi, H. Zhang. Density functional complete study of hydrogen bonding between the dichlorine monoxide and the hydroxyl radical ( $Cl_2O$  &  $HO$ ), *J. Mol. Stru.: THEOCHEM*, **714**, 7–12 (2005).
25. G. Sun, M. Kertesz. Theoretical  $^{13}C$  NMR spectra of IPR isomers of fullerenes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ , and  $C_{78}$  studied by density function theory, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7398–7403 (2000).

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

### КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ДОДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ NH-СВЯЗЬЮ

© 2007 г. Д. Б. Березин\*, Ю. Б. Иванова\*\*, В. Б. Шейнин\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: berezin@isuct.ru; vbs@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 02.08.2006 г.

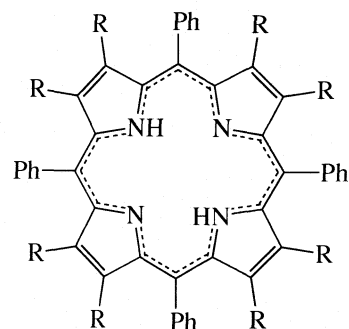
Спектропотенциометрическим и спектрофотометрическим методами, а также посредством полуэмпирических квантово-химических расчетов изучены NH-кислотные свойства неплоских додеказамещенных порфиринов ( $H_2P$ ). Реакция  $H_2P$  со слабым органическим основанием DMSO протекает с образованием H-ассоциированных форм  $DMSO \cdots H \cdots PH$  или  $DMSO \cdots H \cdots P \cdots H \cdots DMSO$ , а с сильно основными реагентами  $KOH[222]$  и  $[NR_4]OH$  – с образованием моно- ( $HP^-$ ) и дианионных ( $P^{2-}$ ) форм. Увеличение NH-кислотности в ряду тетрафенилпорфин < тетрафенилтетрабензопорфин <  $\beta$ -октаэтилтетрафенилпорфин < додекафенилпорфин <  $\beta$ -октабромтетрафенилпорфин обусловлено не столько электронными эффектами  $\beta$ -заместителей, сколько поляризацией молекул, возникающей по мере усиления седлообразно-неплоского искажения их структуры. Показано, что количественные характеристики в предложенной нами системе критериев химической активности NH-связей молекул  $H_2P$  ( $^1H$  ЯМР-спектральный, кинетический, квантово-химический) дают линейные корреляции с величинами констант их кислотной диссоциации и могут использоваться для альтернативной оценки кислотности тетрапиррольных соединений.

Свойства додеказамещенных порфиринов ( $H_2P$ ) как молекул с выраженной неплоской структурой ароматического макроцикла служат предметом широких исследований последних 10–15 лет [1–14]. Предполагается, что именно конформационные превращения этих соединений *in vivo*, сопровождающиеся скачкообразным изменением их свойств, лежат в основе высокой активности  $H_2P$  в биопроцессах [1, 8]. Обнаружено, что нарушение плоской структуры молекул порфиринов является одним из наиболее действенных факторов, изменяющих физико-химические характеристики, а также реакционную способность координационного центра  $H_2P$  в пределах нескольких порядков [3, 5, 7, 13–15] в зависимости от структурной группы неплоского лиганда и типа реакции.

Искажение плоской структуры  $H_2P$  в результате додеказамещения обусловлено пространственными затруднениями, которые создаются при вращении периферических  $\beta$ - или мезо-заместителей друг относительно друга [1–8]. Вместе с тем искажение ароматического макроцикла под действием периферических заместителей не является чисто стерическим действием, а представляет собой сложный процесс, сопровождающийся перераспределением  $\pi$ -электронной плотности в макрокольце [9, 11–12.15]. Поэтому только учет совместного влияния структурных и электронных факторов на реакционную способность неплоских  $H_2P$  позволяет объяснить ее изменение.

Авторами [5, 10, 16] отмечалось, что полное замещение 12 периферических атомов водорода, т.е. додеказамещение в молекуле  $H_2P$ , приводящее к ее сильно неплоскому строению, увеличивает кислотность NH-групп. Это – неожиданный факт, поскольку ухудшение условий сопряжения в ароматической молекуле должно вызывать локализацию  $\pi$ -электронной плотности в пиррольных кольцах и, как следствие, снижение NH-кислотности.

В настоящей работе обсуждается характер изменения кислотных свойств у производных тетрафенилпорфина ( $H_2TPP$ , I), неплоских додеказамещенных порфиринов (II–V), восемь атомов водорода в  $\beta$ -положениях которых замещены соответственно на  $\beta$ , $\beta$ -конденсированные бутadiен-1,3-илен-1,4-овые (II), этильные (III) и фенильные (IV) фрагменты или на атомы брома (V)

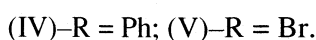
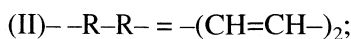


(I)–R = H; (III)–R = Et;

Некоторые кислотно-основные и структурно-энергетические характеристики тетрафенилпорфина (I) и его  $\beta$ -октазамещенных (II–V)

Порфирин	$K_y^{\text{DMSO}}$	$pK_1$	$pK_2$	$\Delta C_{\beta}^{\text{A}}$	$\Delta C_{\text{мезо}}^{\text{A}}$	$\delta\Delta_f H_{(0-1)}$	$\delta\Delta_f H_{(0-2)}$	$\mu, \text{D}$
H <sub>2</sub> TPP (I)	не образует	$21.15 \pm 0.09$	–	0.23 (0.14)	0.14 (0.38)	20.19 [17]	–25.64 [18]	0 [17]
H <sub>2</sub> TPTBP (II)	не фиксируется	$18.42 \pm 0.05$	–	0.77	–	29.38	–2.34	–
H <sub>2</sub> ( $\beta$ -Et) <sub>8</sub> TPP (III)	неустойчив	$17.93 \pm 0.04$	$19.69 \pm 0.07$	1.17	0.03	46.55	9.66	1.2 [9]
H <sub>2</sub> ( $\beta$ -Ph) <sub>8</sub> TPP (IV)	$0.19 \pm 0.01 (K_{1,2})$	$12.52 \pm 0.02$	$15.39 \pm 0.06$	1.28	0.07		13.28	–
H <sub>2</sub> ( $\beta$ -Br) <sub>8</sub> TPP (V)	$2.87 \pm 0.17 (K_1 [10])$	$9.14 \pm 0.06$	$12.90 \pm 0.03$	1.26	0.32	43.93 [17]	22.82 [17]	–

Примечание. Значения  $pK_1$  для I и II получены в системе DMSO–[NMe<sub>4</sub>]OH;  $\Delta C_{\beta}$  и  $\Delta C_{\text{мезо}}$  – данные PCA [8],  $\Delta C_{\beta}$  для II – для комплекса H<sub>2</sub>P с Zn(II).

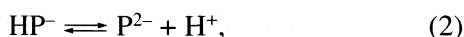
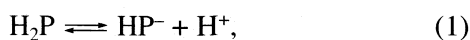


по сравнению с преимущественно плоскими лигандами (например, I). Результаты исследования кислотных свойств соединений II–V при титровании гидроксидом криптоата калия (KOH[222]) или гидроксидом тетраметиламмония ([NMe<sub>4</sub>]OH) в диметилсульфоксиде (DMSO), а также при титровании их диметилсульфоксидом (DMSO) в бензоле совместно с некоторыми параметрами [8–10, 17], характеризующими неплоское строение макроциклов и их поляризацию, приведены в таблице.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–V получали и идентифицировали согласно методикам, приведенным в работах [7, 10, 19]. Дополнительную очистку DMSO осуществляли в соответствии с рекомендациями, изложенными в [20].

Спектропотенциометрическим методом проведено исследование равновесий в системе H<sub>2</sub>P – KOH[222] – DMSO:



методика и оборудование подробно изложены в работе [21]. KOH и криптант [222] имели марку “х.ч.”. В эксперименте использовали свежеприготовленные растворы H<sub>2</sub>P и KOH [222]. Значения констант  $K_1$  и  $K_2$  при 298 К рассчитывали средствами “SigmaPlot”, путем подбора параметров в уравнении [22]

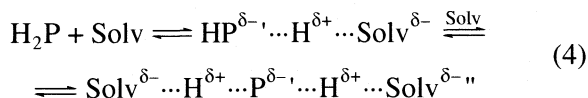
$$A_T = \frac{A_{H_2P} + 10^{pH} K_1 A_{HP^-} + 10^{2pH} K_1 K_2 A_{P^{2-}}}{1 + 10^{pH} K_1 + 10^{2pH} K_1 K_2}, \quad (3)$$

где  $A_T$  – текущее значение оптической плотности растворов H<sub>2</sub>P на аналитической длине волны;  $A_{H_2P}$ ,  $A_{HP^-}$  и  $A_{P^{2-}}$  – оптические плотности индиви-

дуальных растворов H<sub>2</sub>P, HP<sup>–</sup> и P<sup>2–</sup>. Регистрацию оптической плотности проводили в области полосы Core.

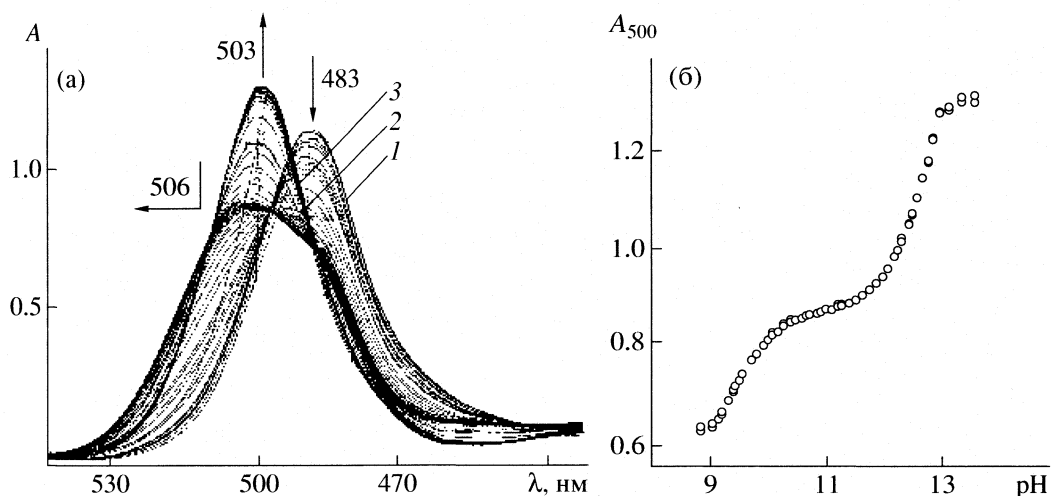
Диссоциация NH-кислот I–V протекает двухступенчато (рис. 1), однако, в условиях эксперимента (объем ячейки 90 мл, максимальная концентрация титранта не более  $3.5 \times 10^{-5}$  моль/л) для I–II определена только константа диссоциации по первой ступени (таблица). О наличии ступеней (1) и (2) свидетельствует присутствие в ЭСП изобестических точек, возникающих при титровании растворов исследуемых соединений в DMSO гидроксидом криптоата калия (рис. 1а), а в некоторых случаях – разделение процессов (1) и (2) на кривых титрования (рис. 1б). ЭСП растворов соединений I–V регистрировали на спектрофотометрах СФ-18 и Hitachi U-2000.

Расчет энтальпий образования порфиринов-лигандов ( $\Delta_f H_{(0)}$ , ккал/моль), а также их моно- ( $\delta\Delta_f H_{(0-1)}$ , ккал/моль) и дианионных ( $\delta\Delta_f H_{(0-2)}$ , ккал/моль)

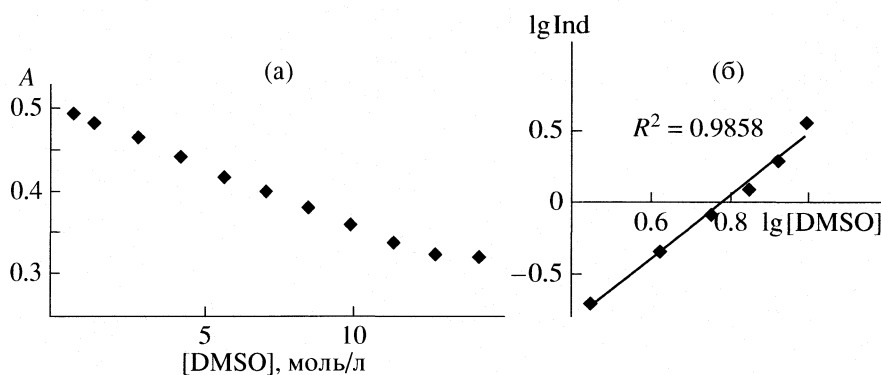


форм осуществляли полуэмпирическим методом AM1 по программе, входящей в пакет Hyperchem 5.0.

Исследование равновесий образования H-ассоциатов додеказамещенных порфиринов H<sub>2</sub>( $\beta$ -Et)<sub>8</sub>TPP (III), H<sub>2</sub>( $\beta$ -Ph)<sub>8</sub>TPP (IV), H<sub>2</sub>( $\beta$ -Br)<sub>8</sub>TPP (V) с молекулами электронодонорного растворителя Solv (4) проводили спектрофотометрически в среде бензол – DMSO с применением метода изомольярных серий. Для этого после установления равновесия в растворах с различной концентрацией DMSO при 298 К регистрировали ЭСП, фиксируя оптическую плотность на рабочей длине волны 551 (III), 562 (IV) и 572 нм (V) соответственно (см., например рис. 2а). Расчет констант устойчивости H-ассоциатов  $K_y$  при 298 К проводили по уравнениям где  $pK_y$  – отрицательный десятичный логарифм



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения  $V$  в DMSO при титровании раствором гидроксида криптоата калия ( $c = 0.01$  моль/л) в области полосы Соре (а: 1 – ЭСП Н-ассоциата  $HP \cdots H \cdots DMSO$ , 2 – моноаниона  $HP^-$ , 3 – дианиона  $P^{2-}$ ); б – наложение соответствующих экспериментальной и теоретически рассчитанной кривых титрования,  $\lambda_{эксп} = 500$  нм.



**Рис. 2.** Кривая титрования (а) и логарифмическая зависимость индикаторного отношения ( $c_n/c_{H_2P}$ ) от концентрации DMSO (б) в ходе титрования IV в среде  $C_6H_6$ -DMSO,  $tg \alpha = 2$ .

константы равновесия процесса кислотно-основного взаимодействия (КОВ);  $c_{solv}$  – концентрация электронодонорного растворителя в бензоле, моль/л;  $c_1, c_2, \dots, c_n$  и  $c_{H_2P}$  – молярные концентрации форм  $HP \cdots H \cdots Solv$ ,  $Solv \cdots H \cdots P \cdots H \cdots Solv$ ,  $\dots$ ,  $H_2P \cdots nSolv$  и  $H_2P$ , находящихся в равновесии (моль/л);  $n$  – число молекул  $Solv$ ,

$$pK_{y1} = \lg c_{Solv} - n \lg (c_1/c_{H_2P}), \quad n = 1, \quad (5)$$

$$pK_{y1,2} = \lg c_{Solv} - n \lg (c_2/c_{H_2P}), \quad n = 2, \quad (6)$$

участвующих в равновесии, которое определяли графически как тангенс угла наклона прямой в координатах  $\lg (c_n/c_{H_2P}) = f(\lg c_{Solv})$  (рис. 2б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одна из важных особенностей додеказамещенных порфиринов – необычно высокая по сравнению с собственно порфиринами (например, I) химическая активность NH-связей в координационном центре  $N_4H_2$  этих молекул. Она, в частности, выражается в способности соединений II–V к химическому взаимодействию с электронодонорными растворителями, такими как пиридин, диметилформамид, DMSO и другие, с образованием ион-молекулярных ассоциированных форм или комплексов с переносом протона (КПП) [23] по уравнению (4). Глубина такого взаимодействия определяется природой лиганда  $H_2P$ .

Формирование Н-ассоциатов с порфиринами сопровождается частичной делокализацией протонов NH-связей и кардинальными изменениями

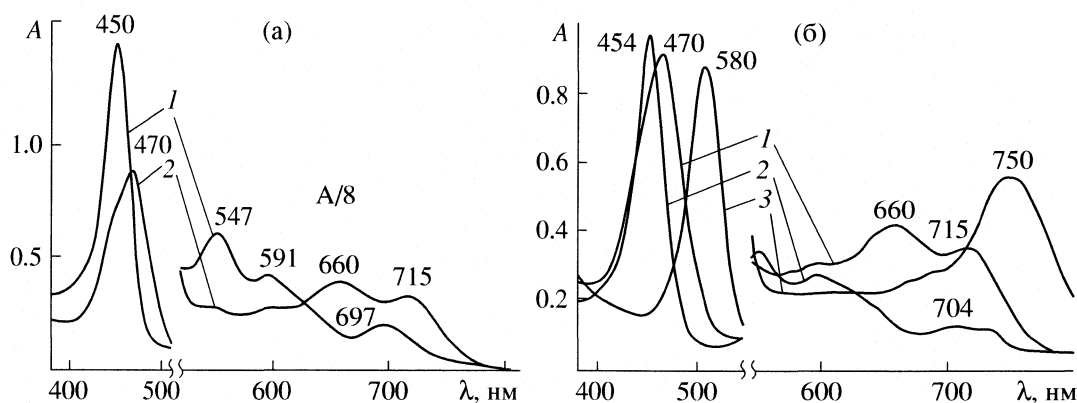


Рис. 3. ЭСП  $\beta$ -октаэтилтетрафенилпорфина (III): а – в бензоле (1) и в DMSO (Н-ассоциированная форма) (2); б – в DMSO (1) и в системе  $KOH[222] - DMSO$ : моноанион  $HP^-$  (2) и дианион  $P^{2-}$  (3).

интенсивности полос и структуры ЭСП [5, 10, 14]. Так, например, спектр III (рис. 3а) в бензоле имеет типичную для собственно порфиринов структуру, т.е. полосу  $Soret$  в области 400–500 нм и четыре малоинтенсивных полосы в интервале 500–800 нм. При замене растворителя на электронодонорный DMSO происходит значительное bathochromное смещение полосы  $Soret$  и первой ( $Q_x$ ), длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре на 20 и 18 нм соответственно. При этом число полос в длинноволновой области спектра уменьшается (рис. 3а). Аналогичные спектральные изменения, вызванные, по-видимому, повышением симметрии Н-ассоциата по сравнению с неассоциированной формой лиганда, наблюдаются и в случае других додеказамещенных порфиринов (IV, V).

Строение КПП органических растворителей с додеказамещенными  $H_2P$  к настоящему времени не доказано. Однако, например, установлено [10], что V вступает в слабое кислотно-основное взаимодействие с неполной передачей одного протона NH-группы на молекулу органического растворителя (4), (5). Равновесие образования Н-ассоциата DMSO с V характеризуется концентрационной константой  $K_y^{DMSO} = 2.87 \pm 0.17$ . Стабильность КПП зависит от донорного числа ( $DN$ ) растворителя и диэлектрической проницаемости среды ( $\epsilon$ ), усиливаясь в ряду: пиридин < диметилформамид < диметилсульфоксид [10].

Согласно нашим исследованиям, соединения III–V уже в растворе DMSO находятся в виде Н-ассоциатов. Комплекс с переносом NH-протона от V на молекулу DMSO оказался наиболее устойчивым из изученных. Додекафенилпорфин (IV) и  $\beta$ -октаэтилтетрафенилпорфин (III) образуют малоустойчивые Н-ассоциаты сразу с двумя молекулами DMSO (6), что следует из графической зависимости  $\lg(c_n/c_{H_2P}) = f(\lg c_{DMSO})$  (рис. 2б). Констан-

та устойчивости такого ассоциата в системе  $C_6H_6 - DMSO$  для IV составляет  $0.19 \pm 0.01$ , т.е. она в 15 раз ниже, чем  $K_y$  образования КПП  $HP \cdots H \cdots Solv$  для V (таблица). Соединение II не образует спектрально фиксируемых Н-ассоциатов, хотя и обладает заметной NH-активностью [24]. Таким образом, согласно полученным данным, степень переноса NH-протона порфирина на молекулу DMSO (глубина протонирования) усиливается в ряду соединений: I (перенос отсутствует) < II < III < IV < V.

Спектрально процессы кислотно-основного взаимодействия как сложные и многостадийные проявляются у порфиринов далеко не во всех случаях. Ступенчатые процессы неполной, а затем и полной передачи протона основанию наблюдаются у порфиринов с химически активной NH-связью, таких как жесткие неклассические порфиразины [23] и сильно неплоские додеказамещенные порфирины [10, 14]. С целью получения полной картины процесса кислотной диссоциации додеказамещенных  $H_2P$  (II–V) нами было изучено состояние этих соединений в системе  $DMSO - KOH[222]$  ( $DMSO - [NMe_4]OH$ ). Для этого из данных, полученных при титровании диметилсульфоксидного раствора  $H_2P$  сильным основанием, были рассчитаны ступенчатые термодинамические константы кислотной диссоциации соединений III–V ( $K_1$  и  $K_2$ ) для реакций (1) и (2) соответственно (таблица).

Процесс характеризуется существенным разделением ступеней ионизации на кривых титрования (рис. 1б), когда  $pK_{1-2}$  в ряду соединений III < IV < V растет от 1.75 до 3.75 ед., и в целом типичными спектральными изменениями в ходе диссоциации (рис. 3б). Как правило, переход от лиганда  $H_2P$  к его моноаниону  $HP^-$  сопровождается гипсохромным смещением  $Q_x$ -полосы поглощения в ЭСП, тогда как отрыв второго NH-протона приводит к сильному смещению полос спектра в длинновол-

новую область. При титровании растворов соединений III–V в DMSO сильным основанием происходят разрушение Н-ассоциатов и полная ионизация NH-связей в молекулах H<sub>2</sub>P по двум последовательным ступеням (1), (2).

Данные таблицы показывают, что при переходе от H<sub>2</sub>TPP (I) к его окта-β-замещенным (II–V) кислотные свойства соединений всегда усиливаются (на ~3 порядка для II, III и на 8.5–12 порядков для IV, V согласно величине рK<sub>1</sub>) независимо от электронной природы β-заместителей (таблица). Так, несмотря на то, что этильный фрагмент (Et) в III является слабым донором, а атом брома (Br) в V – слабым акцептором, рост кислотности NH-связей наблюдается в обоих случаях. Таким образом, изменение степени протонизации NH-связей у додеказамещенных молекул по сравнению с плоскими не может быть объяснено только на основании первичных электронных факторов – электронных эффектов заместителей.

В ранних работах, посвященных пространственно искаженным порфиринам, было принято считать такие изменения в реакционной способности обусловленными неплоским строением лигандов H<sub>2</sub>P [1, 3, 5–8]. Действительно, согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) (таблица), большинство додеказамещенных порфиринов относится к сильно неплоским соединениям, принимающим в кристалле седлообразную конформацию [8] (рис. 4). Степень непланарности соединений, находящихся в этой конформации, характеризуется величиной среднего отклонения β-углеродных атомов молекулы H<sub>2</sub>P (по модулю) от исходной плоскости макроцикла. Для порфиринов с сильно неплоской структурой величина ΔC<sub>β</sub> составляет ~1 Å. Как следует из данных таблицы, H<sub>2</sub>(β-Br)<sub>8</sub>TPP (V) находится в кристалле в смешанной конформации – седлообразной с заметной степенью рифления (которая (рис. 4) характеризуется величиной отклонения мезо-атомов макроцикла ΔC<sub>мезо</sub>). Соединения типа H<sub>2</sub>TPP (I) с умеренными, хотя и ненулевыми величинами ΔC<sub>β</sub> и ΔC<sub>мезо</sub> (таблица), еще относятся к преимущественно плоским H<sub>2</sub>P.

Оценить изменение степени искажения молекулы H<sub>2</sub>P при ее переходе из кристалла в раствор в настоящее время не представляется возможным. Вместе с тем динамические процессы, наблюдаемые в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР неплоских H<sub>2</sub>P при варьировании температуры [4, 24], а также смещение частот колебаний в спектрах РКР [2, 8] и флуоресцентные характеристики соединений [6, 9, 14] свидетельствуют о том, что непланарность и тип конформации додеказамещенных молекул, в частности, III и IV, при смене фазового состояния “твердое–жидкость” сохраняются.

Таким образом, додеказамещенные порфирины сохраняют неплоскую седлообразную конфор-

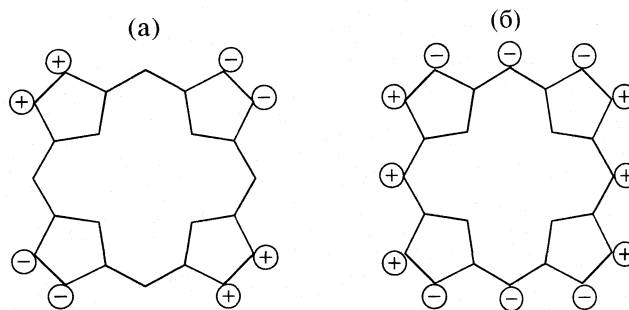
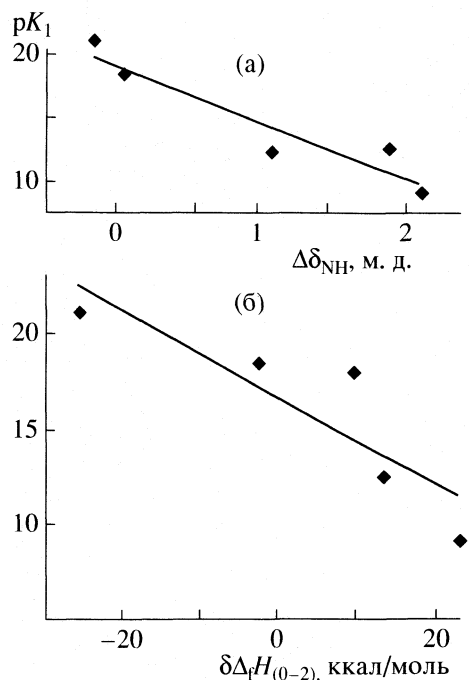


Рис. 4. Основные типы неплоских конформаций молекул лигандов H<sub>2</sub>P и их комплексов MP: а – седлообразная, б – рифленая; “+” и “-” обозначают расположение атомов макроцикла относительно его исходной плоскости – выше или ниже соответственно.

мацию и в растворе. Однако неплоское строение этих соединений само по себе не объясняет значительного усиления кислотности их NH-связей. С одной стороны, нарушение плоской структуры молекулы повышает доступность NH-связей для атаки реагентов и благоприятствует отщеплению и сольватации в растворе NH протонов. Это происходит за счет ослабления структурной составляющей макроциклического эффекта (МЦЭ) [15]. С другой стороны, при нарушении плоской структуры молекулы H<sub>2</sub>P ее ароматичность снижается, что выражается в локализации π-электронной плотности в пиррольных кольцах макроцикла, и напротив, должно приводить к деполаризации NH-связей и снижению их кислотности. Поэтому одновременный рост основных и кислотных свойств додеказамещенных H<sub>2</sub>P [5] объясняется не собственно искажением макрокольца молекулы, а действием вторичных электронных изменений, происходящих в ней при нарушении плоской структуры, например таких, как перераспределение π-электронной плотности [9, 11–12].

Соединения I–V относятся к симметрично-замещенным, следовательно, не должны обладать дипольными моментами. Действительно, дипольный момент практически плоского H<sub>2</sub>TPP равен нулю [18], тогда как для додеказамещенных порфиринов (например, III) достигает 1.2 D (таблица) [9]. Приведенные данные позволяют сделать заключение о том, что нарушение плоской структуры (конформационные изменения) молекулы H<sub>2</sub>P при додеказамещении до седлообразно искаженной вызывают поляризацию молекулы. Эти вторичные электронные изменения и являются причиной очень существенной модификации реакционной способности додеказамещенных H<sub>2</sub>P, в частности, в реакциях комплексообразования [3, 7, 25] и кислотно-основного взаимодействия.

Таким образом, усиление NH-кислотности соединений I–V в ряду I < II < III < IV < V, следующее



**Рис. 5.** Корреляции показателя константы кислотной диссоциации  $pK_1$  додеказамещенных производных тетрафенилпорфина (I–V) в системе DMSO – сильное основание с величинами относительного химического сдвига NH-протонов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР  $\Delta\delta_{\text{NH}}$  (а) и изменения энтальпии при образовании дианионов из лигандов  $\text{H}_2\text{P}$ , ккал/моль (б).

из анализа величин  $pK_1$ , согласуется с рядами устойчивости КПП этих лигандов со слабыми органическими основаниями (DMSO) [10], поскольку оба процесса обусловлены ростом химической активности NH-связей в молекулах  $\text{H}_2\text{P}$ . Аналогичный ряд NH-активности додеказамещенных соединений был получен ранее на основании предложенных нами [26]  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрального, кинетического и квантово-химического критериев состояния NH-связей в молекулах  $\text{H}_2\text{P}$ . Этот факт доказывает справедливость критериев химической активности NH-связей, которые можно применять и для других тетрапиррольных соединений, константы кислотной диссоциации для которых отсутствуют.

Так, например, наблюдается удовлетворительная линейная корреляция величины  $pK_1$  додеказамещенных производных тетрафенилпорфина I–V со значениями относительного химического сдвига их NH-протонов в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР [26]

$$\Delta\delta_{\text{NH}}, \text{ м.д.} = \delta_{\text{NH}}^{\text{DMSO}d_6} - \delta_{\text{NH}}^{\text{CDCl}_3} \quad (7)$$

(рис. 5а), составляющего основу  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрального критерия NH-активности или с величинами относительного изменения энтальпии обра-

зования моно- и дианионных (рис. 5б) форм порфиринов (квантово-химический критерий [17, 26])

$$\delta\Delta_f H_{(0-1)} = \Delta_f H_{(0)} - \Delta_f H_{(-1)}, \quad (8)$$

$$\delta\Delta_f H_{(0-2)} = \Delta_f H_{(0)} - \Delta_f H_{(-2)}, \quad (9)$$

где  $\Delta_f H_{(0)}$ ,  $\Delta_f H_{(-1)}$  и  $\Delta_f H_{(-2)}$  – энтальпии образования лиганда  $\text{H}_2\text{P}$ , моноаниона  $\text{HP}^-$  и дианиона  $\text{P}^{2-}$ , рассчитанные методом AM1 (рис. 5б).

Расчет величин  $\delta\Delta_f H_{(0-1)}$  и  $\delta\Delta_f H_{(0-2)}$  различными полуэмпирическими методами (AM1, PM3 и ДР.) показал, что их значения для порфиринов, в отличие от значений  $\Delta_f H_{(0)}$ ,  $\Delta_f H_{(-1)}$  и  $\Delta_f H_{(-2)}$ , практически не зависят от выбора метода. Результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов (таблица), хотя и не могут в полной мере учитывать влияние неплоской структуры  $\text{H}_2\text{P}$  на поляризацию молекулы и ее сольватацию в растворе, все же вполне адекватно описывают изменение NH-кислотности в ряду додеказамещенных порфиринов.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта р\_центр\_а № 06-03-96327).

Авторы выражают благодарность А.С. Семейкину и П.А. Шатунову (ИГХТУ) за предоставление объектов исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barkigia K.M., Chantranpong L., Smith K.M., Fayer J. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 22. P. 7566.
2. Medforth C.J., Shelnut J.A., Berber M.D., Barkigia K.M. // Ibid. 1991. V. 113. № 11. P. 4077.
3. Takeda J., Ohya T., Sato M. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 13. P. 2877.
4. Medforth C.J., Senge M.O., Smith K.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 25. P. 9859.
5. Takeda J., Sato M. // Chem. Lett. 1995. P. 971.
6. Gentemann S., Medforth C.J., Forsyth T.P. et al. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 7. P. 1247.
7. Дудкина Н.С., Шатунов П.А., Кувишинова Е.М. и др. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 1. С. 2042.
8. Senge M.O. // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, CA; Acad. Press, 2000. V. 1. P. 239.
9. Chirvony V.S., Sazanovich I.V., Galievsky V.A. et al. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 32. P. 7818.
10. Карманова Т.В., Громова Т.В., Березин Б.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 5. С. 856.
11. Ghosh A., Washbotten I.H., Conradie J. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 15. P. 3613.
12. Березин Д.Б. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 3. С. 506.
13. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувишинова Е.М. // Успехи химии порфиринов. Т. 4 / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб., Изд. НИИ химии СПбГУ, 2004. С. 45.

14. Мисько Е.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2005. 16 с.
15. Ломова Т.Н., Березин Д.Б. // Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М: Наука, 2001. С. 326.
16. Richards R.A., Hammons K., Joe M., Miskelly G.M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 7. P. 1940.
17. Stuzhin P.A. // J. Porph. and Phthaloc. 2003. V. 7. № 12. P. 796.
18. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 415 с.
19. Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 10. С. 2224.
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 362 с.
21. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 112.
22. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
23. Петров О.А. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.
24. Medforth C.J. // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, Guliard R. N.Y.: Acad. Press, 2000. V. 5. P. 1.
25. Березин Д.Б., Толдина О.В., Кумеев Р.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1427.
26. Berezin D.B., Berezin B.D. // J. Porph. and Phthaloc. 2004. V. 8. № 4, 5, 6. P. 516.

## INFLUENCE OF $ZrO_2$ ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF $ZrO_2$ – $TiO_2$ BINARY SYSTEMS

© 2007 B. Szczepaniak, J. Goralski, J. Grams, W. Maniukiewicz, T. Paryczak

*Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Poland*

*E-mail: bozensz@p.lodz.pl*

Received October, 27.2006

**Abstract** – A series of  $ZrO_2$ – $TiO_2$  mixed oxides of different weight ratios (5, 20, 30%  $ZrO_2$ ) was prepared by wet impregnation of  $TiO_2$  – P25 Degussa by respective amounts of  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka) dissolved in deionized water. Samples were characterized by XRD,  $TPD_{NH_3}$ ,  $TPD_{CO_2}$ ,  $TPR_{H_2}$  and BET methods. An increase in  $ZrO_2$  content shifts the temperature of transition phase (anatase into rutile) towards higher temperatures. X-ray diffraction using an Anton Paar XRK900 reactor chamber indicated that in the case of samples containing  $ZrO_2$  an additional diffraction peak appeared after cooling down to 25°C. This peak can be attributed to variation of  $TiO_2$  such as in monocystal of anatase or hexagonal form of  $TiO_2$  which arises in the presence of  $ZrO_2$ . Generally the preparation of bioxide systems can modify properties of single compounds or generate new catalytic sites due to a strong interaction between  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  oxide. The binary systems exhibit advantages like profound acidity, extended specific surface area and high thermal stability in comparison with  $TiO_2$ .

Pure titania and zirconia have been extensively studied as catalyst or catalyst support for heterogeneous catalytic reaction [1–4]. Titanium dioxide is a well-known catalyst for photocatalytic reaction [5] and also as photoanode in photochemical solar cells because of its chemical stability, low cost of production and non-toxicity. Whereas, zirconium dioxide is an important material widely utilized in ceramics technology [6]. Moreover,  $ZrO_2$  is often used as an addition to other supports because it limits sintering of active phase [7]. Both  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  exhibit excellent catalytic properties and both have been used as supports to disperse various noble and transition metals for distinct catalytic applications. The  $TiO_2$  is unique for its photocatalytic properties and the possibility of formation of strong metal support interaction (SMSI) [8, 9].

The inherent favorable characteristic of both titania and zirconia supports can be fully explored by using them in combination with each other. Therefore among various metal oxides the combination of titania-zirconia has attracted much attention in recent years [10–15]. Mixing two dissimilar oxides can cause the formation of new stable compounds, which can lead to totally different physicochemical properties and catalytic behavior. The preparation of bioxide systems extends their application through the generation of new catalytic sites to a strong interaction between them. The binary systems exhibit advantages like: profound acid-base properties, extended specific surface area, high thermal stability and strong mechanical strength [14–17]. It is known from catalytic surface science studies that the nature and quality of a carrier material is a key part of the catalyst.

The present paper reports physicochemical properties of binary systems and the influence of zirconia content on the modification of  $TiO_2$  properties.

### EXPERIMENTAL

A series of  $ZrO_2$ – $TiO_2$  binary oxides of different weight ratios (5, 20, 30%  $ZrO_2$ ) was prepared by wet impregnation of  $TiO_2$ –P25 Degussa by respective amounts of  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka) dissolved in deionised water. Samples were aged at room temperature for 24h and dried in oven at 110°C for several hours. Aldrich- $ZrO_2$  was used as a commercial monoxide.

The XRD in situ measurements: approximately 200 mg of each sample was packed in the glass ceramics (Macor) sample holder. The sample was heated at a nominal rate of 1 K/min. Every 50 K (starting from 25°C and ending at 900°C) the high-temperature wide-angle X-ray diffraction data were collected using a PANalytical X'Pert Pro diffractometer equipped with an Anton Paar XRK900 reactor chamber. The X-ray source was a copper long fine focus X-ray diffraction tube operating at 40 kV and 30 mA. The sample was scanned at 1 deg/min from  $2\theta = 20^\circ$  to 100. A PANalytical X'Celerator detector based on Real Time Multiple Strip technology capable of simultaneous measuring of the intensities in the  $2\theta$  range of  $2.122^\circ$  was used.

The surface area of the samples calcined for 1 h in the flow of an air at different temperatures was determined by Sorptomatic 1900 Carlo Erba using a low-temperature nitrogen adsorption.

Thermodesorption of  $CO_2$  or  $NH_3$  was conducted by the flow method. Adsorption of gases was run at room

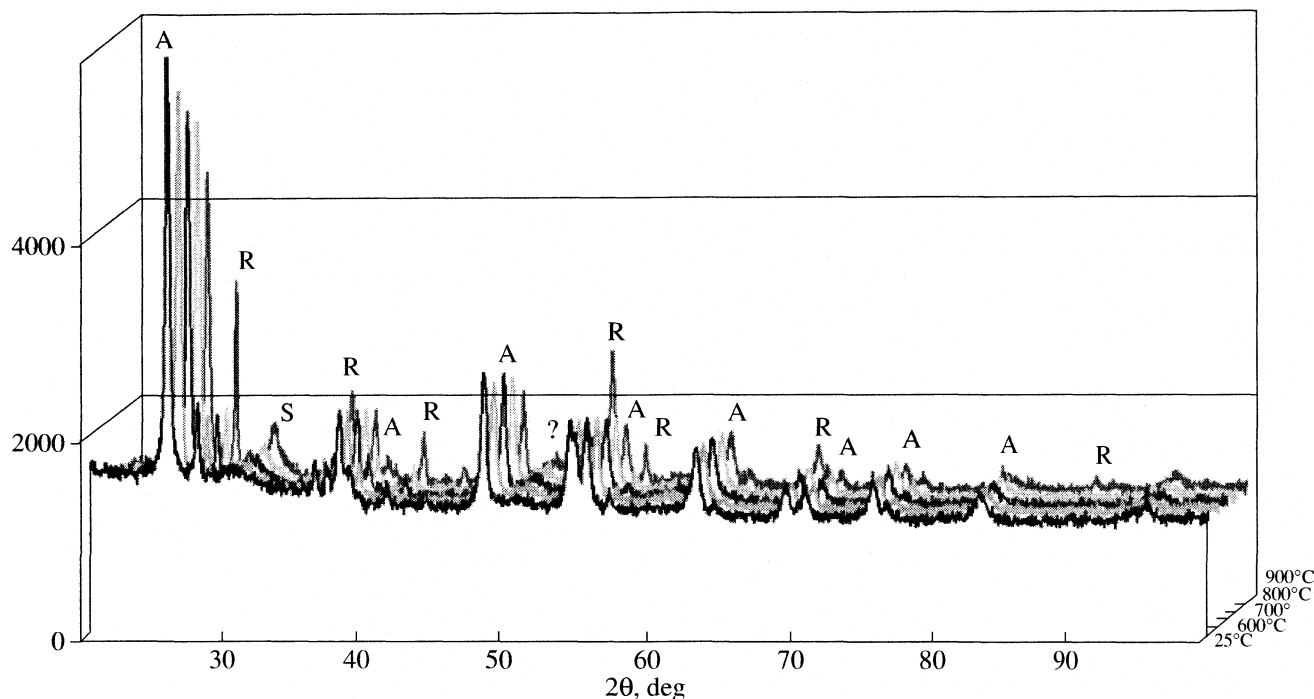


Fig. 1. In situ XRD diffractograms of 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary system after calcinations at 25, 600, 700, 800 and 900°C; A – anatase, R – rutile, S – ZrTiO<sub>4</sub>.

temperature. Before measurements samples after adsorption were washed in the flow of He for 30 min (at adsorption temperature). Desorption of samples calcined at 500 and 900°C for 1h was conducted in the range of temperature 25–600°C with temperature rate 25 K/min.

Temperature programmed reduction (TPR) investigation was carried out using AMI-1 Altamira Instrument, equipped with TCD. In TPR<sub>H<sub>2</sub></sub> measurements mixture of 5% H<sub>2</sub> and 95% Ar was used at space velocity  $W/F = 1.11 \times 10^{-5}$  g h cm<sup>-3</sup> and linear growth of temperature 20 K/min. Prior to TPR measurements samples were oxidated for 30 min at 500 and 900°C.

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine the influence of ZrO<sub>2</sub> content on the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> XRD measurements were conducted in Anton Paar XRK900 reactor chamber (Fig. 1). Measurements were made for pure titanium dioxide, 5 and 20% of ZrO<sub>2</sub> content (only 20% ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> result was shown) at oxidation atmosphere in the range of temperature 25–900°C. For pure titanium dioxide only the phase transformation from anatase to rutile was observed. Special attention should be paid the fact that because of calcination conditions the phase transfer going on in the Anton Paar reactor chamber (where the samples are in air and there is no flow) is retarded by about 200°C in comparison with calcination conducted in the flow of O<sub>2</sub>. After the calci-

nation at 900°C in O<sub>2</sub> stream, TiO<sub>2</sub> existed only in the form of rutile, whereas in the conditions in the reactor chamber anatase is still present.

An addition of 5% zirconia to titania resulted in the formation of zirconium titanate phase (ZrTiO<sub>4</sub>) which starts at the 600°C [18]. The phase transformation like in the case of pure TiO<sub>2</sub> was also observed. However this process is delayed by the presence of ZrO<sub>2</sub>. In the case of system containing 20% of zirconium dioxide (Fig. 1) the formation of ZrTiO<sub>4</sub> is more evident and its crystallization grows with an increase in temperature.

Table 1. Quantitative Phase Analysis of mono- and binary systems (%)

<i>t</i> , °C	Phase Composition	TiO <sub>2</sub>	5%ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	20%ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>
500	Anatase	80	78	78
	Rutile	20	22	22
600	Anatase	80	80	78
	Rutile	20	22	22
650	Anatase	77	80	80
	Rutile	23	20	20
700	Anatase	72	79	83
	Rutile	28	21	17
800	Anatase	30	75	83
	Rutile	70	25	17
900	Anatase	30	33	58
	Rutile	70	67	42

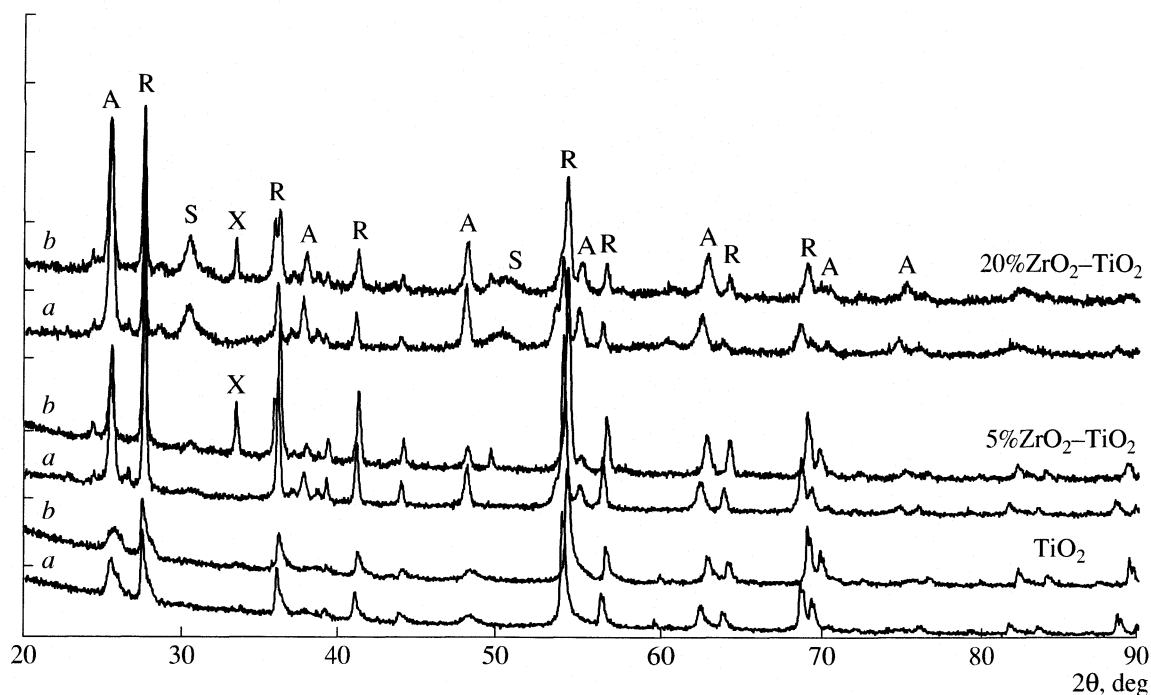


Fig. 2. In situ XRD diffractograms of investigated supports after calcinations at 900°C (a) and after cooling down to 25°C (b); A – anatase, R – rutile, S – ZrTiO<sub>4</sub>, X – variation of TiO<sub>2</sub> such as in monocrystal of anatase or hexagonal form of TiO<sub>2</sub>.

Moreover, an increase in ZrO<sub>2</sub> content caused more distinct hindering of phase transfer [15, 18].

The quantitative phase analysis of this process versus temperature is presented in Table 1. It is worth adding that TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 presents a mixture of anatase and rutile phases with a ratio 80/20. The data from the table indicate that the presence of ZrO<sub>2</sub> in binary ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> systems shifts the temperature of transition phase towards higher temperatures. The transfer for TiO<sub>2</sub> monoxide begins at 650°C, for 5%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

bioxide at 800°C, but in the case of 20% ZrO<sub>2</sub> content the change of phase composition starts just at 900°C.

Apart from the measurements up to 900°C after cooling down the samples to 25°C, one more measurement was taken (Fig. 2). It turned out that for the samples containing zirconia after cooling down the binary systems to room temperature (25°C), an additional diffraction peak appeared. This peak (in accordance with Joint Committee on Powder Diffraction Standards base) was attributed to: 1) anatase variation which is present in monocrystal of anatase but does not exist in powder form of anatase; 2) or hexagonal variation of TiO<sub>2</sub> which can be formed in the presence of ZrO<sub>2</sub>.

Table 2. Specific surface area ( $s_{\text{BET}}$ , m<sup>2</sup>/g) of mono- and binary systems calcined at different temperatures

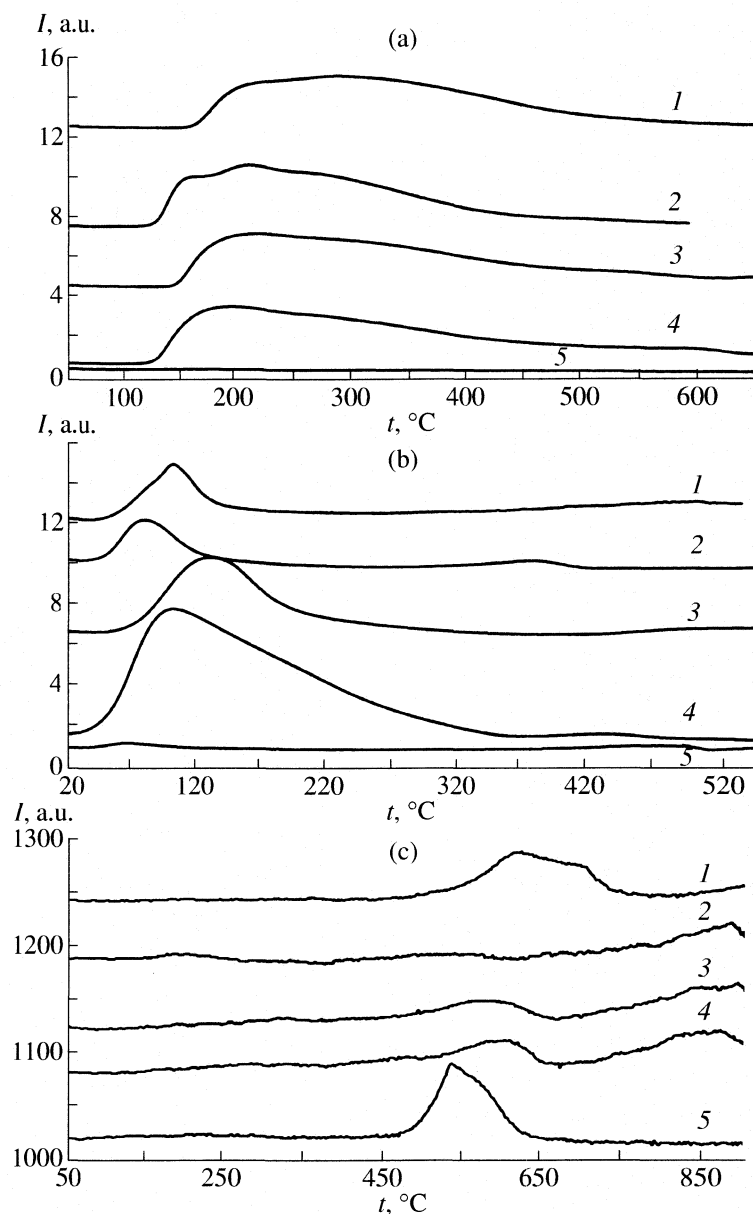
$t$ , °C	TiO <sub>2</sub>	5%ZrTi	20%ZrTi	30%ZrTi	ZrO <sub>2</sub>
500	32	51	70	65	5
600	11	47	51	45	5
700	9	50	48	45	4
800	3	42	33	36	5
900	3	28	22	25	4

Table 3. The amount of NH<sub>3</sub> (μmol/g) sorbed on mono- and binary systems after calcinations at 500 and 900°C

$t$ , °C	TiO <sub>2</sub>	5%ZrTi	20%ZrTi	30%ZrTi	ZrO <sub>2</sub>
500	170	162	158	178	–
900	–	106	106	74	5

The specific surface area  $s_{\text{BET}}$  of mono- and bioxides calcined at different temperatures was shown in Table 2. The results of BET measurements show an increase in  $s_{\text{BET}}$  for binary systems in comparison with single compounds [14, 16–18]. What is more, an addition of ZrO<sub>2</sub> limits sintering of supports [19]. It is especially visible in the case of single titania which suffers a higher decrease in the surface area value (after calcinations at 900°C a 10 time drop in  $s_{\text{BET}}$  was observed).

Next studies aimed at estimating the number and strength of acid and base centres on the supports surface. The results of TPD<sub>NH<sub>3</sub></sub> were displayed in Fig. 3 and Table 3. For pure ZrO<sub>2</sub> there is lack of NH<sub>3</sub> desorption peak. Probably it is caused by a very small area value of this oxide (Table 2). Generally ZrO<sub>2</sub> has weak acid properties which arise slightly after calcination at 900°C (Table 3). For TiO<sub>2</sub> after calcination at 900°C



**Fig. 3.** TPD<sub>NH<sub>3</sub></sub> (a), TPD<sub>CO<sub>2</sub></sub> (b) and TPR<sub>H<sub>2</sub></sub> (c) profiles of supports after calcination at 500°C; 1 – TiO<sub>2</sub>, 2 – 5%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 3 – 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 4 – 30%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 5 – ZrO<sub>2</sub>.

lack of NH<sub>3</sub> desorption peak can also be caused by a small surface area value (3 m<sup>2</sup>/g). On the whole the number and strength of Brönsted acid sites became less and weaker at higher calcination temperatures [20].

The number of surface base centres was determined by TPD<sub>CO<sub>2</sub></sub> (Fig. 3b and Table 4). After calcination at 500°C the physical sorption is predominant, whereas chemisorption is minimal. In the case of calcination at 900°C an inverse tendency is observed (part of high-temperature effects is prevalent), probably because of a decrease in the amount of OH<sup>-</sup> groups. After calcination at 900°C for binary systems two distinct thermodesorption ranges were observed. The first low-temperature

range (from 50 to 150°C) is connected with physical sorption and second high-temperature range (above 300°C) corresponds to strong sorption of CO<sub>2</sub>. Data from the Table 4 demonstrated, that the deposition of

**Table 4.** The amount of CO<sub>2</sub> (μmol/g) sorbed on mono- and binary systems after calcining at 500 and 900°C

<i>t</i> , °C	TiO <sub>2</sub>		5%ZrTi		20%ZrTi		30%ZrTi		ZrO <sub>2</sub>	
	LT	HT	LT	HT	LT	HT	LT	HT	LT	HT
500	38	–	32	6.1	104	–	245	–	3.3	–
900	–	12	15	26	10	10	10	8.6	5	7.6

Notes: LT – low-temperature effect, HT – high-temperature effect.

20 or 30% of ZrO<sub>2</sub> content on TiO<sub>2</sub> causes an enlargement of an amount of weak basic sites.

The second technique used was TPR<sub>H<sub>2</sub></sub>. Results were presented in Fig. 3c. In both cases (after calcination at 500 and 900°C) partial surface reduction of supports was found. It seems that monoxides can be reduced more easily than mixed oxides because the reduction of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> finished at 650 and 750°C, respectively, but for mixed oxides this process still runs even at 900°C. Regardless of the calcinations temperature, initial reduction temperature shifts slightly towards higher with a decrease in ZrO<sub>2</sub> content. Probably surface accessibility of ZrO<sub>2</sub> becomes limited due to its decrease [21].

### CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from this study.

1) The addition of ZrO<sub>2</sub> to TiO<sub>2</sub>:

– delays transformation of TiO<sub>2</sub> anatase into rutile, stabilizing the anatase phase (an increase in ZrO<sub>2</sub> content shifts the temperature of transition phase towards higher temperatures TiO<sub>2</sub> → 650°C, 5%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> → 800°C, 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> → 900°C),

– ZrO<sub>2</sub> hinders sintering of the support,

– the formation of crystalline ZrTiO<sub>4</sub> phase from binary oxides at the temperature of 600°C and higher was found.

During the cooling process from 900°C to room temperature variation of TiO<sub>2</sub> such as in monocrystal of anatase or hexagonal form of TiO<sub>2</sub> can be formed. This process depends on the presence of ZrO<sub>2</sub>.

2) Mixed oxides exhibit enhanced *s*<sub>BET</sub> in comparison with respective single component oxides.

3) Both ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> reveal slight acid-base properties. High-temperature calcination leads to the performance of strong basic sites.

4) An increase in ZrO<sub>2</sub> content causes shift of an initial reduction temperature towards lower temperatures.

### ACKNOWLEDGEMENT

The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council (KBN) Grant No. 3 T09B 085 27 is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

1. G.C. Bond, Appl. Catal. A, **157** 91 (1997).
2. G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, J. Catal., **175**, 80 (1998).
3. Y. Yue, X. Zhao, W. Hua, Z. Gao, Appl. Catal., **B 46**, 561 (2003).
4. H.H. Kung, E.I. Ko, Chem. Eng. J., **64** (2) 203 (1996).
5. C. Wei, W.Y. Lin, Z. Zainal, Environ. Sci. Technol., **28**, 934 (1994).
6. H.H. Kung, Transition metal Oxides. Surface Chemistry and Catalysis Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. **45**, Elsevier, Amsterdam, 1989.
7. B. Szczepaniak, J. Góralski, J. Grams, T. Paryjczak, Pol. J. Environ. Stud., **14**, 131 (2005).
8. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc., **100**, 170 (1978).
9. S.J. Tauster, S.C. Fung, J. Catal., **54**, 29 (1978).
10. W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz, J. Mol. Catal. A, **226**, 263 (2005).
11. J. Fung, I. Wang, J. Catal. **130**, 577 (1991).
12. D. Mao., G. Lu., Q. Chen, Z. Xie, Y. Zhang, Catal. Lett. **77**, 119 (2001).
13. B.M. Reddy, I. Ganesh, E.P. Reddy, Res. Chem. Intermed., **23**, 703 (1997).
14. I. Wang, J.C. Wu, C.C. Chung, Appl. Catal., **16**, 89 (1985).
15. G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, Appl. Catal. A **231**, 185 (2002).
16. I. Wang, W.F. Chang, R.J. Shiau, C.C. Chung, J. Catal., **83**, 428 (1983).
17. J.C. Wu, C.C. Chung, I. Wang, J. Catal., **87**, 98 (1984).
18. B.M. Reddy, B. Chowdhury, J. Catal., **179**, 413 (1998).
19. A. Lewicki, T. Paryjczak, J. Rynkowski, Wiad. Chem., **50**, 879 (1996).
20. H. Zou, J. Y. Shen, Thermochim. Acta, **351**, 165 (2000).
21. A. Ruppert, PhD Thesis, Technical University of Lodz, 2005.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.28:544.18:546.11.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА  
 $\text{HeT}^+$  С ЦИКЛОАЛКАНАМИ И ПРОДУКТАМИ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

© 2007 г. А. Б. Сазонов, А. А. Островерхова, Э. П. Магомедбеков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: absazonov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.

С помощью *ab initio* методов RHF/6-311G\*(3d), RHF/6-311++G\*\*(3df, 3p) и MP2/6-311G\*(3d) проведены расчеты равновесной структуры продуктов ионно-молекулярной реакции переноса тритона от  $\text{HeT}^+$  к циклопентану и циклогексану. Аналогичные расчеты для реакции с циклопентанолом и циклопентанолоном выполнены методом RHF/6-311G\*(3d). Установлено, что при взаимодействии  $\text{HeT}^+$  с циклоалканами образуются ониевые ионы циклического строения: атом трития удерживает вместе соседние метиленовые группы; в случае спирта и кетона возможно образование не только циклических, но и более стабильных линейных катионов, а также присоединение тритона непосредственно к атому кислорода. Предполагается, что цепочка реакций переноса тритона является механизмом аккумуляции трития продуктами окисления углеводородов при растворении  $\text{T}_2$  в минеральных маслах.

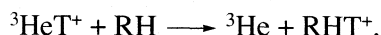
Развитие международной термоядерной программы предполагает обращение с килограммовыми количествами радиоактивного изотопа водорода – трития ( $3\text{H} \equiv \text{T}$ ). Для всех существующих сегодня технологий обращения с молекулярными тритием ( $\text{T}_2$ ) общим является его химическое взаимодействие с конструкционными материалами. Как показывает практика, при длительной эксплуатации оборудования доля накапливающегося в материалах трития может достигать 1% от общего количества  $\text{T}_2$ , находившегося в контакте с ними [1]. Переработка подобных радиоактивных отходов – процесс дорогостоящий, а увеличение объема тритиевых могильников – вариант, по существу, тупиковый. В связи с этим создание легко утилизируемых материалов, использование которых позволило бы одновременно свести к минимуму потери трития, является актуальной задачей научных исследований.

К числу материалов, применяющихся в тритиевых технологиях, относятся и органические вещества: резина, пластики, минеральные масла (удельная активность последних может достигать десятков и даже сотен Ки/кг [1]). Поэтому решение поставленной задачи невозможно без ясного понимания механизма взаимодействия  $\text{T}_2$  с органическими веществами в конденсированном состоянии.

Минеральные масла представляют собой смеси сложного состава, основными компонентами которых являются циклоалканы – гомологи циклопентана и циклогексана [2]. Химически эти вещества достаточно инертны, однако, под действием кислорода происходит их медленное частичное окисление, в результате которого образуются

кислородсодержащие производные – спирты, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Исследование тритийсодержащих минеральных масел показывает, что основная доля радионуклида (более 90%) связана именно с продуктами окисления [3]. Такая специфичность действия трития, очевидно, связана с преимущественным образованием в результате распада одного из ядер в молекуле  $\text{T}_2$  молекулярного иона тритида гелия ( ${}^3\text{HeT}^+$ ) [4–6].

Поскольку атом гелия обладает минимальной, по сравнению с другими частицами, энергией сродства к протону ( $PA = 1.845$  эВ), реакции  ${}^3\text{HeT}^+$  в органических средах сводятся в основном к передаче тритона:



Реакции передачи протона (дейтрона, тритона) интенсивно изучаются в последние десятилетия, однако, о строении протонированных углеводородов известно сравнительно немного. Установлена структура протонированных метана, этана, ацетилена, ароматических и некоторых других углеводородов. О структуре протонированных циклоалканов не сообщалось, хотя протонирование циклопропана, циклогексана и метилциклогексана при взаимодействии их с  $\text{AgH}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и другими ионами наблюдалось экспериментально [7, 8]. Отмечена высокая энергия сродства циклоалканов к протону:  $PA = 7.81$  и  $6.95$  эВ для  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  соответственно. Предполагается, что образующиеся ионы имеют циклическое строение [5, 6], хотя нельзя исключить и другие варианты.

Передача протона от молекулы с низкой величиной  $PA$  является сильно экзотермической ре-

**Таблица 1.** Энергии сродства к протону (эВ) молекул циклопентана и циклогексана

Метод расчета	$\alpha$ -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	$\alpha$ -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
RHF/6-311G*(3d)	7.157	6.859
RHF/6-311G**(3df,3p)	7.250	6.957
MP2/6-311G*(3d)	6.817	6.495

акцией. Если процесс протекает в разреженном газе, выделение энергии (порядка нескольких эВ) может вызвать разрыв химических связей в протонируемой молекуле. Так, в работах [7, 8] наблюдалась диссоциация протонированных циклоалканов, в частности отщепление от протонированного при взаимодействии с AgH<sup>+</sup> ( $PA = 3.87$  эВ) циклогексана фрагментов H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. При реакции циклопропана с H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ( $PA = 7.23$  эВ) диссоциации не происходит, а в случае циклогексана отщепляется только водород. Считается, что отщепление водорода в подобных реакциях происходит не в результате диссоциации протонированной молекулы, а при непосредственном отрыве гидрид-иона.

Протонирование насыщенных спиртов, кетонов и других продуктов окисления углеводов изучено менее детально. Реакции алифатических спиртов с H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> приводят к образованию протонированных материнских молекул, а также к отщеплению воды или спиртов с меньшей молекулярной массой [9]. Взаимодействие алифатических кетонов с H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в тех же условиях приводит исключительно к образованию протонированной формы материнского соединения [10]. Аналогичные реакции в рядах алициклических спиртов, по видимому, не изучались. Об алициклических кетонах известно, что значения  $PA$  для циклопентанона и циклогексанона равны 8.59 и 8.72 эВ соответственно [11, 12]; протонирование ментола приводит к отщеплению воды [9], а ментон не дает продуктов диссоциации [10].

Для выяснения конкретных причин селективности взаимодействия трития с молекулами, входящими в состав минеральных масел, необходимо в первую очередь установить структуру протонированных форм циклоалканов и продуктов их окисления и выяснить, каким образом особенности их строения и энергия сродства к протону влияют на дальнейшее поведение изотопной метки. С достаточной степенью достоверности это можно сделать, используя методы квантово-химического моделирования. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны циклопентан и циклогексан, а также циклопента-

нол и циклопентанон как продукты окисления циклопентана.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты энергий, равновесных структур и частот колебаний рассматриваемых молекул и ионов производили в программном комплексе GAMESS [13]. Методом самосогласованного поля в приближении Хартри–Фока (RHF) рассчитывали равновесную геометрию исследуемого соединения, отвечающую минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Оптимизацию проводили до величины градиентов  $<10^{-6}$  Хартри/Бор. Энергии молекул и ионов рассчитывали после полной оптимизации геометрии. Проверку структур на стабильность осуществляли путем расчета и анализа частот нормальных колебаний. Для циклоалканов ( $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) и их протонированных форм проводили сравнительный анализ энергетических и геометрических характеристик, рассчитанных методом RHF в базисах 6-311G\*(3d) и 6-311++G\*\*(df, 3p), а также методом MP2 в базисе 6-311G\*(3d).

Равновесное межъядерное расстояние в ионе HeH<sup>+</sup>, рассчитанное методом RHF/6-311G\*(3d), составляет 0.772 Å, что с точностью до 1% согласуется с экспериментальным (0.765 Å) [6]. Для моделирования взаимодействия молекул с HeT<sup>+</sup> задавали стартовую геометрию системы, имитирующую такое сближение частиц, когда расстояние между тритием (H в HeH<sup>+</sup>) и атомом C или O составляло 1.5–2 Å, а внутримолекулярные параметры отвечали изолированным равновесным структурам. Независимо от ориентации HeH<sup>+</sup> относительно атакуемой молекулы (связь He–H<sup>+</sup> в плоскости цикла, перпендикулярно ей или под углом  $\sim 45^\circ$ ) в ходе поиска локальных минимумов на ППЭ наблюдали отрыв нейтрального He, локализующегося в пределах радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил, и образование связи между молекулой и протоном.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают результаты моделирования, перенос протона при взаимодействии иона HeH<sup>+</sup> с молекулами циклоалканов и их производных является безбарьерной экзотермической реакцией. В табл. 1 приведены рассчитанные значения энергии сродства к протону молекул циклопентана и циклогексана:

$$PA = E_{RH} - E_{RHT^+} + E_{RH}^{\circ} - E_{RHT^+}^{\circ},$$

где  $E$  – полные энергии молекул и их протонированных форм, а  $E^{\circ}$  – энергии нулевых колебаний. Входящая в формулу разность нулевых энергий представляет собой поправку, связанную главным

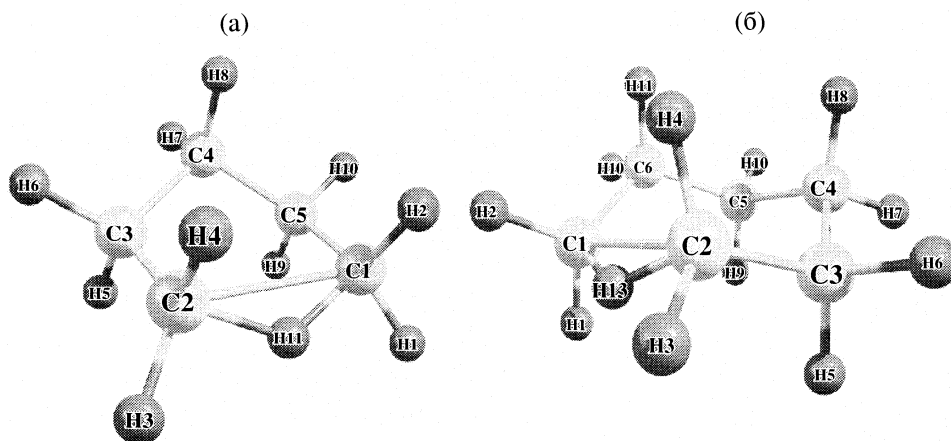


Рис. 1. Структуры протонированных циклопентана (а) и циклогексана (б).

образом с колебаниями дополнительного водорода. Данная поправка, определенная на основании частот нормальных колебаний материнских и протонированных молекул, рассчитанных методом RHF/6-311G\*(3d) в гармоническом приближении, составляет  $-0.236$  и  $-0.202$  эВ для  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> соответственно.

Как видно из табл. 1, метод самосогласованного поля дает значение *РА* циклогексана, близкое к экспериментальному (6.95 эВ). Учет электронных корреляций в рамках второго порядка теории возмущений ведет к занижению *РА*, подобно тому, как это наблюдалось в работе [14] в отношении *n*-алканов. В то же время выход за рамки приближения самосогласованного поля не приводит к сколько-нибудь значительным изменениям в равновесной геометрии ни материнских, ни протонированных молекул. При этом расчетные геометрические характеристики молекул  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> уже на уровне RHF/6-311G\*(3d) хорошо согласуются с экспериментальными данными [15, 16], что показывает работоспособность использованной версии расчета. Таким образом, теоретическую оценку энергии сродства циклоалканов к протону и структурных параметров образующихся ионов, полученную методом RHF с достаточным набором базисных атомных орбиталей, можно считать вполне достоверной.

Единственные полученные в результате RHF/6-311G\*(3d) оптимизации структуры протонированных  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> изображены на рис. 1. Геометрические параметры тех фрагментов молекул, к которым присоединяется протон (третон), приведены в табл. 2, 3. Видно, что в обоих случаях протонирование приводит к образованию ионов циклического строения. Избыточный водород удерживает вместе две метиленовые группы, при этом связь C1–C2 растягивается в среднем до 2.3 Å, а значение порядка этой связи падает с 1.2 до 0.4–

0.5. Порядок связи между атомом C1 (C2) и присоединенным водородом также  $\sim 0.5$ , т.е. присоединение протона приводит к образованию трехцентрковой связи C–H–C. Избыток положительного заряда распределен между всеми атомами водорода более или менее равномерно. Таким образом, результаты расчета подтверждают гипотезу о циклической структуре соответствующих циклоалканиевых ионов, фиксировавшихся экспериментально [6]. Интересно отметить, что молекула протонированного циклогексана сохраняет исходную конформацию “кресло”, тогда как при протонировании циклопентана наблюдается переход между конформациями “полукресло” – “конверт”.

При протонировании  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH и  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O возможно образование четырех видов различных катионов. Атака реагента, направленная в сторону связей C2–C3 и C3–C4 приводит к циклическим структурам (изомеры III и IV) с трехцентрковой свя-

Таблица 2. Структурные параметры молекулы циклопентана и ее протонированной формы (RHF/6-311G\*(3d))

Параметр	RH	RHT <sup>+</sup>	Параметр	RH	RHT <sup>+</sup>
Расстояние, Å			Плоский угол, град		
C1–C2	1.547	2.272	C2–C1–H1	110.2	118.6
C1–H1	1.087	1.080	C2–C1–H2	113.0	93.0
C1–H2	1.084	1.075	C3–C2–H3	112.6	118.0
C2–H3	1.086	1.080	C3–C2–H4	110.0	117.1
C2–H4	–	1.075	H1–C1–H2	106.4	112.5
C1–H11	–	1.266	H3–C2–H4	106.7	112.5
C2–H11	–	1.266	H1–H11–H3	–	153.4

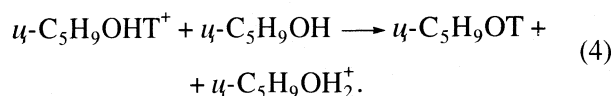
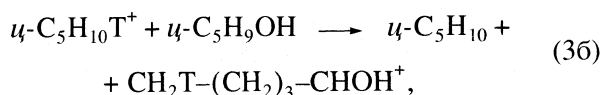
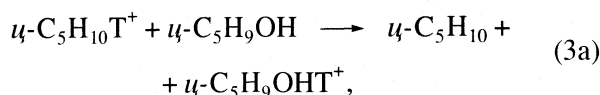
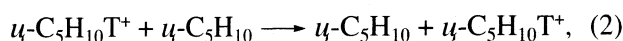
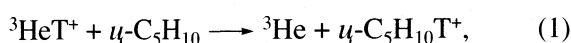
**Таблица 3.** Структурные параметры молекулы циклогексана и ее протонированной формы (RHF/6-311G\*(3d))

Параметр	RH	RHT <sup>+</sup>	Параметр	RH	RHT <sup>+</sup>
Расстояние, Å			Плоский угол, град		
C1–C2	1.529	2.317	C2–C1–H1	109.2	110.3
C1–H1	1.089	1.080	C1–C2–H4		89.5
C2–H4		1.075	C2–C1–H2	110.2	101.7
C1–H2	1.086	1.077	C1–C2–H3		113.2
C2–H3		1.080	H1–C1–H2	106.4	113.0
C1–H13	–	1.251	H3–C2–H4		112.4
C2–H13	–	1.241	H1–H13–H3	–	151.3

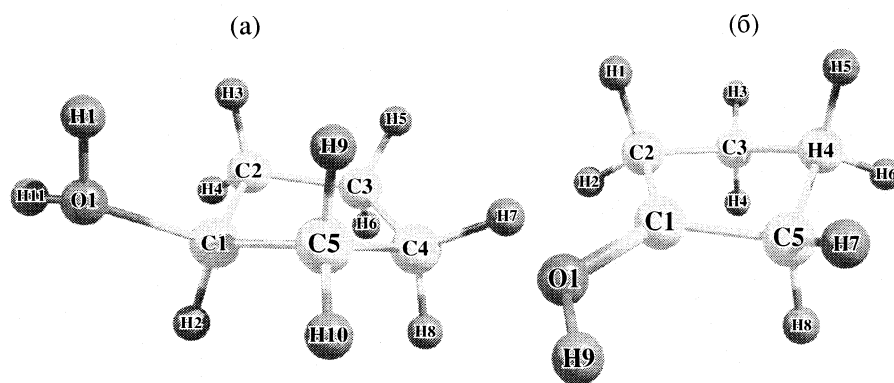
зью C–H–C, аналогичным структуре иона C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, описанной выше. Истинная конформация “конверт”, когда четыре атома углерода лежат в одной плоскости, реализуется, однако, лишь у спирта при атаке HeH<sup>+</sup> по связи C3–C4. Присоединение протона непосредственно к атому кислорода в спирте и кетоне дает катионы I также циклического строения (рис. 2). Наконец, атака по связи C1–C2 в обоих случаях приводит к раскрытию цикла и образованию катионов II линейного строения (рис. 3). Геометрические параметры материнских молекул и изомеров протонированных форм приведены в табл. 4. В изомерах I и II спирта и изомере I кетона положительный заряд в значительной степени сконцентрирован на атомах водорода, связанных с кислородом, а в изомере II кетона – на атоме углерода C1. Отметим, что изомер II, образующийся при протонировании циклопентанола, представляет собой не что иное, как протонированный *n*-пентаналь.

Рассчитанные энергии сродства к протону, определенные для каждого образующегося изомера с поправкой на энергию нулевых колебаний, приведены в табл. 5. Можно видеть, что изомеры протонированных молекул *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH и *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O, в которых избыточный водород (атом H11 в спирте и H9 в кетоне) либо оказывается связанным с атомом кислорода, либо входит в метильную группу, являются наиболее стабильными. Изомеры III и IV протонированного *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH по устойчивости близки к иону C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>. В случае *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O эти изомеры уже значительно менее стабильны, чем циклоалкониевый ион.

Рассматривая с учетом полученных результатов взаимодействие <sup>3</sup>HeT<sup>+</sup> с жидким *ц*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, содержащим продукты окисления (например, *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH), можно выстроить следующую последовательность реакций переноса тритона:



В данной схеме реакция (2) представляет многократный перенос тритона между идентичными молекулами циклоалкана, возможно, протекающий через образование нестабильных заряженных кластеров. Реакции (3a) и (3b), очевидно, являются конкурирующими. Реакция (4), следую-

**Рис. 2.** Структуры протонированных циклопентанола (а) и циклопентанона (б) – изомеры I.

щая за (3а), приводит к накоплению в системе лабильного трития. Присутствие до 20% лабильного трития в тритийсодержащих маслах отмечалось в работе [3].

Судьба ионов II, образующихся по реакции (3б), может быть различной: это, например, передача протона с образованием *n*-пентанала или рекомбинация с электроном с образованием свободных радикалов (в последнем случае вероятен отрыв гидроксильного водорода). Важно отметить, что процесс (3б), сопровождающийся раскрытием цикла, практически необратим. В результате тритий занимает стабильное положение в метильной группе, и дальнейшее его поведение целиком определяется характерными реакциями молекул и радикалов. Таким образом, примеси кислородсодержащих соединений, растворенных в циклоалканах, играют роль своеобразных ловушек для трития, аккумулируя последний как в лабильной, так и в стабильной форме.

Рассматривая описанный выше механизм аккумуляции трития продуктами окисления, нельзя не отметить роль побочных процессов, главные из которых – радиолитическое окисление основного вещества, диссоциация возбужденных протонированных молекул и их изомеризация. Однако участие продуктов радиолитического окисления в реакциях с тритием становится заметным, если удельная активность системы превышает 0.5 Ки/моль [5], т.е. весьма высока. Что касается диссоциации возбужденных циклоалкильных ионов, то заметная их доля стабилизируется при межмолекулярных столкновениях даже в газовой фазе при давлении ниже атмосферного [17, 18]. В жидкой фазе, где частота столкновений выше и диссипация энергии возбуждения происходит быстрее, образование фрагментов должно быть еще более затруднено.

Продуктами изомеризации циклоалкильных ионов являются карбокатионы линейного строения, вступающие в дальнейшие реакции с образованием *транс*-2-алкенов. Между тем, хотя измеренный в работе [17] выход меченных тритием циклоалканов оказался в несколько раз выше, чем выход алкенов, механизм образования меченого материнского соединения остается недостаточно ясным. Предполагалось [17], что образование тритонированных углеводородов происходит в результате термонеutralной реакции переноса тритона, аналогичной (2), с тем различием, что при столкновении двух частиц имеет место межмолекулярный изотопный обмен, в результате которого тритий занимает одно из положений в кольце нейтральной молекулы. Однако такую гипотезу нельзя считать бесспорной, если учесть, что описанный процесс требует значительной энергии активации. На наш взгляд, образование *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>T происходит в результате изотопного перемешивания в возбужденном оксидном ионе, т.е.

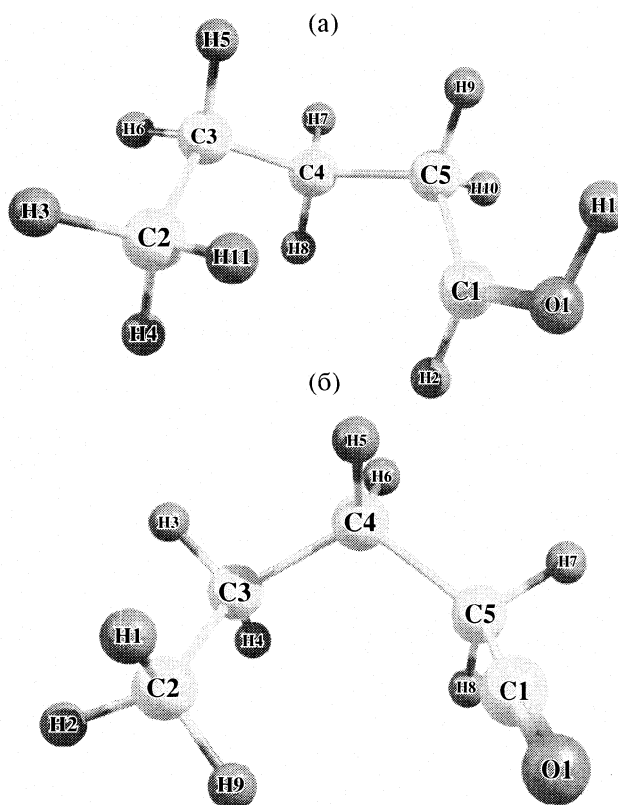


Рис. 3. Структуры протонированных циклопентанола (а) и циклопентанона (б) – изомеры II.

еще до его стабилизации. Кратчайший путь реакции изотопного обмена внутри тритонированной молекулы – перемещение трития (H11 на рис. 1а) в положение H1, H2, H3 или H4; при этом один из четырех указанных атомов занимает позицию между атомами C1 и C5 или C2 и C3, эквивалентную H11.

Поиск переходного состояния, соответствующего такому превращению, выполненный нами методом RHF/6-311G\*(3d), привел к циклической структуре, энергия которой выше на 1.16 эВ, чем энергия равновесной структуры. Следовательно, при обычной температуре изотопный обмен в основном состоянии C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>T<sup>+</sup> должен проходить крайне медленно, независимо от молекулярности процесса, тогда как в возбужденном состоянии внутримолекулярный перенос тритона (подобно диссоциации и изомеризации) не лимитирован переходом системы через потенциальный барьер. В этом смысле наблюдавшееся образование меченных тритием *транс*-2-алкенов [17] служит экспериментальным подтверждением высокой подвижности атомов водорода в возбужденных циклоалкильных ионах.

**Таблица 4.** Структурные параметры молекул циклопентанола, циклопентанона и их протонированных форм (RHF/6-311G\*(3d))

Параметр	<i>ц</i> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH					<i>ц</i> -C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O				
	RH	I	II	III	IV	RH	I	II	III	IV
Расстояние, Å										
C1–C2	1.523	1.514	3.128	1.521	1.527	1.523	1.480	3.128	1.532	1.530
C2–C3	1.541	1.548	1.526	2.229	1.496	1.531	1.537	1.526	2.258	1.497
C3–C4	1.552	1.553	1.529	1.502	2.265	1.537	1.537	1.528	1.497	2.302
C1–O1	1.398	1.551	1.243	1.386	1.379	1.180	1.250	1.087	1.170	1.167
O1–H1	0.941	0.954	0.954	0.943	0.942	–	–	–	–	–
O1–H1 <sub>9</sub>	–	0.954	2.881	3.376	3.936	–	0.953	2.962	3.318	3.905
C2–H1 <sub>9</sub>	–	2.774	1.090	1.228	–	–	3.225	1.089	1.197	–
C3–H1 <sub>9</sub>	–	–	–	1.294	1.269	–	–	–	1.339	1.259
C4–H1 <sub>9</sub>	–	–	–	–	1.263	–	–	–	–	1.259
Плоский угол, град										
C2–C1–H2	109.3	114.8	84.0	108.6	109.3	–	–	–	–	–
C3–C2–H3 <sub>1</sub>	111.0	110.4	110.7	94.8	111.0	111.1	111.4	111.9	101.4	111.2
C3–C2–H4 <sub>2</sub>	113.3	113.6	111.7	121.4	107.4	115.3	117.5	110.4	121.9	108.7
C4–C3–H5 <sub>3</sub>	111.6	112.0	109.5	117.4	118.4	112.8	113.0	106.7	118.2	113.4
C4–C3–H6 <sub>4</sub>	110.7	110.8	107.3	118.4	93.3	109.7	110.6	109.3	118.9	101.7
C1–C5–H9 <sub>7</sub>	108.2	109.6	110.5	108.9	109.5	110.9	112.5	103.8	107.5	108.6
C1–C5–H10 <sub>8</sub>	113.4	113.5	102.5	110.7	111.0	107.2	105.2	105.7	109.4	108.7
O1–C1–C2	110.3	112.0	110.4	103.3	107.6	125.7	121.4	103.4	117.6	123.0
C1–O1–H1 <sub>9</sub>	–	113.6	–	–	–	–	115.0	–	–	–
C3–C2–H1 <sub>9</sub>	–	–	112.9	–	–	–	–	112.7	–	–

Обозначения: I–IV – изомеры протонированной молекулы (см. текст); нижний индекс нумерует атомы водорода в циклопентаноне.

Полученные результаты будут использованы при моделировании взаимодействия трития с углеводородами масел. При этом поведение алифати-

ческих боковых цепей гомологов *ц*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и *ц*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> требует дополнительного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**Таблица 5.** Энергии сродства к протону (эВ) молекул циклопентанола и циклопентанона (RHF/6-311G\*(3d))

Положение T <sup>+</sup>	<i>ц</i> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>ц</i> -C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O
O1 (I)	8.374	8.721
C2 (II)	8.563	8.315
C2–C3 (III)	6.944	6.267
C3–C4 (IV)	7.070	6.434

1. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К. // Сб. докл. между. сем. "Взаимодействие изотопов водорода с конструктивными материалами ИНИСМ-01". Саров, 2002. С. 294.
2. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959.
3. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Веретенникова Г.В. и др. // Атомная энергия. 2005. Т. 98. Вып. 2. С. 134.
4. Souers P.S. Hydrogen Properties for Fusion Energy. Berkley: University of California Press, 1986.

5. Акулов Г.П. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 11. С. 1970.
6. Speranza M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 8. P. 2933.
7. Spanel P., Smith D., Henchman M. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1995. V. 141. P. 117.
8. Milligan D.B., Wilson P.F., Freeman C.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 42. P. 9745.
9. Spanel P., Smith D. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1997. V. 167–168. P. 375.
10. Spanel P., Ji Y., Smith D. // Ibid. 1997. V. 165–166. P. 25.
11. Houriet R., Bouchoux G. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. № 50. P. 5755.
12. Morlender-Vais N., Holmes J.L. // Int. Mass Spectrom. Ion Processes. 2001. V. 210–211. P. 147.
13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
14. Otto A.H., Prescher D., Gey E., Schrader S. // J. Fluorine Chem. 1997. V. 82. № 1. P. 55.
15. Curnutte B., Shaffer W.H. // J. Mol. Spectroscopy. 1997. V. 1. № 1–4. P. 239.
16. Bialkowska-Jaworska E., Jaworsky M., Kisiel Z. // Ibid. 1995. V. 350. № 3. P. 247.
17. Cacace F., Guarino A., Possagno E. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 12. P. 3131.
18. Cacace F., Caroselli M., Cipollini R., Ciranni G. // Ibid. 1968. V. 90. № 9. P. 2222.

## МЕТОД КУМУЛЯТИВНОЙ КООРДИНАТЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОЛЯ В ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМАХ КРЕМНИЕВЫХ ЦЕОЛИТОВ

© 2007 г. А. В. Ларин\*, Д. Н. Трубников\*, Д. П. Веркаутерен\*\*

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

\*\* Университет Нотр-Дам де ла Пэ, г. Намюр, Бельгия

E-mail: <NaSGo@yandex.ru>

Поступила в редакцию 25.09.2006 г.

Для рентгеноструктурных моделей полностью кремниевых цеолитов методом Хартри–Фока с периодическими условиями рассчитаны зависимости атомных мультипольных моментов до четвертого порядка относительно так называемой кумулятивной координаты. С использованием зависимостей атомных мультипольных моментов оценены электростатический потенциал и электрическое поле в сечении ряда цеолитов, и показано их удовлетворительное описание в предположении, что известны атомные заряды. Обсуждены степени отклонения атомных мультипольных моментов в сильно искаженных структурах от найденных из аппроксимации и показаны границы применимости метода кумулятивной координаты к полностью кремниевым цеолитам.

Задачи, давно существующие в области физической адсорбции даже двухатомных молекул, не находят полностью адекватного решения имеющимися вычислительными методами. В одной из последних работ [1] методом функционала плотности с периодическими условиями (ПФП) в базе качества DZ с поляризационными функциями, с использованием пакета CRYSTAL03 [2] были выполнены расчеты сдвигов полос колебательных переходов и энергии взаимодействия CO, адсорбированного на протонных и катионных (щелочных металлов) формах шабазита. С одной стороны, проблемы не кажутся принципиальными, так как они возникли при сравнении с экспериментальными данными, относящимися к другому (MFI) цеолиту [3]. Хотя последний часто имеет тот же модуль Si/Al = 11, что и модельный шабазит [1], но разногласие объяснимо, так как его геометрия отлична от геометрии шабазита. Но, более важно, что авторы из-за недостаточных возможностей ПФП для описания дисперсионной энергии вынужены в любом случае обращаться либо к экспериментальным данным, где такая оценка дисперсионной энергии предлагается [3], либо к каким-либо модельным расчетам [4]. Другой проблемой данной работы [1] была завышенная ошибка суперпозиции базиса (BSSE), вызванная несвязными взаимодействиями, меняющимися сложным образом при смене катиона. По-видимому, в рамках гибридных QM/MM-методов, учитывающих и электронную корреляцию, и дисперсионное взаимодействие, более вероятно добиться аккуратных оценок сдвигов полос и энергии взаимодействия.

Однако, в рамках уже имеющихся QM/MM-схем авторы [5–7] часто вынуждены идти на огрубления в описании инертной части алюмосиликатной системы. Ее рассматривают либо как состоящую из атомов с характеристиками, усредненными между Al и Si [5], либо как кремниевую структуру [6], либо используют чисто ионные распределения зарядов [7], внося тем ошибку в электростатический потенциал. Поэтому было бы целесообразно унифицировать этот этап описания инертной части, выработав метод для переноса всей информации об электростатическом потенциале из периодического расчета в рамки гибридного метода на уровне, сопоставимом с тем, который применяется к центральному кластеру.

Распределенный мультипольный анализ [8–12] позволяет реализовывать количественное представление электростатического потенциала (ЭПО), оцененного по результатам полуэмпирического [9, 10] или неэмпирического [8, 11–12] расчетов. Способы отнесения электронной плотности к атомам и последующего расчета атомных мультипольных моментов (АММ) могут быть построены на разных принципах: или из определения поверхности нулевого потока градиента электронной плотности по Бэйдеру [12], или из анализа областей пересечения волновых функций, как правило, гауссовых, выбираемых по соображениям удобства расчетов, соседних атомов [8, 11]. Первый способ разработан количественно, по-видимому, только для молекул, так как программное обеспечение для обработки результатов периодического расчета по Бэйдеру, реализованное в виде пакетов TOPOND [13] и

ТОРХД [14], рассчитывает только АММ до квадрупольно включительно. Учета до квадрупольно, как было найдено Косовым и Попелье для молекул [15], недостаточно для количественной оценки ЭПО, поскольку должны быть учтены АММ до гексадекапольно включительно. Поэтому количественное представление электростатического потенциала, создаваемого твердыми телами, построено только в рамках второго подхода. Его развитие заслуживает внимания еще и потому, что получаемые в его рамках АММ могут быть описаны в терминах относительно простых (линейных) функций, переносимых между разными объектами в рамках расчетов одного уровня [16].

В уже доступной версии CRYSTAL06 [17] предельное число атомных орбиталей на элементарную ячейку составляет 10000, что позволит получить оценки АММ для многих типов полностью кремниевых цеолитов (ПКЦ) с базисами высокого уровня. При этом, тем не менее, не решается задача оценки вариации АММ при относительно малом возмущении геометрии системы. Такое возмущение структуры при хемосорбции вокруг реакционного центра, как показали Розанка и соавторы [18], может быть достаточно глубоким, включением удаленных слоев атомов, которые обычно относятся к инертной части в модели QM/MM.

Это изменение геометрии соседей приводит к изменению самих АММ и создаваемого ими ЭПО. Количественный учет их изменений при релаксации становится затруднительным, если не невозможным, так как требуется периодический расчет для всех возможных многочисленных возмущений структуры. Такую возможность оценки АММ для атомов релаксирующей зоны и представляет КК-метод (метод кумулятивной координаты) [16], основанный на предположении о сильном влиянии зарядов на АММ соседей, что выражается через уравнение Стоуна ((11) в [8]). Поскольку данное моментное уравнение применимо и к АММ, рассчитанным по Бэйдеру [12], то подобная зависимость может быть реализована и для них, особенно учитывая, что бэйдеровские заряды велики, что должно приводить к их более выраженному влиянию на АММ по сравнению с малликеновскими зарядами. В принципе, после получения первых, “зарядовых”, оценок для всех АММ можно перейти к более полной итерационной схеме определения всех АММ с полным учетом корреляции со всеми соседними АММ, а не только в виде “заряд – АММ”, как в данной работе.

Полностью кремниевые цеолиты (ПКЦ) являются простейшими полиморфными формами  $\text{SiO}_2$ . Ранее было показано, что АММ в алюмофосфатных ситах [16, 19–21] и катионных формах алюмосиликатов [22], описываются в КК-представлении в рамках метода Хартри–Фока с перио-

дическими условиями (ПХФ) с разными базисами. А, следовательно, электрическое поле (ЭП) и ЭПО могут быть оценены и для новой структуры без прямого неэмпирического расчета, если она принадлежит к одному из указанных классов кристаллов. Для более простых систем, как ПКЦ, возможность КК-представления была обсуждена качественно для диполей и гексадекаполей кислорода и октополей кремния на ПХФ уровне с базисами 6–21G\* и STO-3G [16].

Данная работа имеет целью получить количественные оценки точности, с которой КК метод применим для ПКЦ и получить оценки ЭП и ЭПО. Как для модельных объектов, для ПКЦ были проведены расчеты большой размерности [23–25], ставшие возможными, в частности, для кремниевое фожазита (144 атома на ячейку), благодаря методу решения в базе адаптированных по симметрии кристаллических орбиталей [25]. Поэтому данный класс ПКЦ предоставляет некоторые возможности для сравнения с имеющимися решениями.

Предложенный способ оценки АММ дает возможность предсказания ЭПО и ЭП для других объектов того же состава или при изменении положения атомов в начальной системе без дополнительных ПХФ- или ПФП-расчетов. Степень смещений и искажений структуры, при которой метод все еще применим, является важным вопросом, обсуждаемым в рамках данного исследования. Для этого в данной работе рассмотрены и сильно искаженные цеолиты и оценено отклонение их АММ от зависимостей, найденных для структур, характеризующихся Si–O-длинами и Si–O–Si-углами, более близкими к средним экспериментальным величинам. Легко показать, что такие рентгеноструктурные (РС) искажения много больше, чем среднеквадратичные амплитуды колебаний решетки, поэтому удовлетворительное согласие АММ для серии РС-моделей может гарантировать и адекватное описание АММ при колебаниях решетки, что требуется для моделирования ряда процессов, например, диффузии в цеолитах.

#### *Детали расчета и аппроксимация мультипольных моментов*

Для того, чтобы охватить большее число РС-моделей, для расчета с периодическими условиями методом Хартри–Фока с периодическими условиями с пакетом CRYSTAL98 [26] использован минимальный базисный набор STO-3G. Данный базис передает особенности поверхности ЭПО, рассчитанные на уровне 6-21G\*-базиса [24]. Используемая ниже схема распределенного мультипольного анализа [27] является продолжением малликеновской схемы распределения электронной плотности. Как показано в [16], выраже-

**Таблица 1.** Символ, число атомов ( $N$ ) на ячейку (ЭЯ), число Si- и O-типов атомов ( $n_{\text{Si}}$  и  $n_{\text{O}}$ ), число атомных орбиталей (АО) на ЭЯ, группа симметрии и плотности каркасов ( $D_{\text{к}}$ ) цеолитов

Тип цеолита	Символ	$N$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{O}}$	АО/ЭЯ (6-21G**)	Группа симметрии	$D_{\text{к}}$
$\alpha$ -Кварц	$\alpha$ -QUA	9	1/1	138	$P3_221$	26.0
Кристобалит	CRI	12	1/1	184	$P4_22_12$	23.2
Монтесомит	MON	24	1/3	368	$I4_1/amd$	18.1
Содалит	SOD	36	2/1	552	$P43n$	17.2
Дашиардит	DAC	36	4/9	552	$C2/m$	17.5
Шабазит	CHA	36	1/4	552	$R3c$	14.2
Тэта-1	TON	36	4/7	552	$Cmc2_1$	19.7
Эпистильбит	EPI	36	5/16	552	$C2$	17.6
Мерлинит	MER	48	2/6	736	$Immm$	16.0
Бревстерит	BRE	48	4/9	736	$P2_1/m$	17.3
Филипсит	PHI	48	4/9	736	$P2_1/m$	15.8
SUZ-4	SZF	54	4/8	828	$Cmmm$	–
Стильбит	STI	54	5/10	828	$C2/m$	16.3
Хейландит	HEU	54	5/10	828	$C2/m$	17.1
Гмелинит	GME	54	1/4	828	$P6_3/mmc$	14.6
ZSM-57	MFS	54	8/14	828	$Imm2$	18.2
Нонасил	NON	66	5/10	1012	$Fmmm$	19.3
Морденит	MOR	72	5/14	1104	$Cmc2_1$	17.2
Rho	RHO	72	1/2	1104	$Im3m$	14.1
ZSM-12	MTW	84	7/14	1288	$C2/c$	19.4
Эрионит	ERI	108	2/6	1656	$C2$	15.7
Меланофлогит	MEP	138	3/4	2116	$Pm3m$	19.0

Примечание. Обозначения цеолитов (кроме  $\alpha$ -кварца) согласно [35], атомные координаты и параметры ячеек из [36], плотные типы выделены курсивом в последней колонке.

ние Стоуна для изолированной молекулы [8] позволяет получить простые аналитические выражения для АММ  $Q_L^m(A)$  данного кристаллографически независимого атома  $A$  в периодической бесконечной решетке ( $L$  и  $m$  являются порядком гармоник и проекции АММ соответственно). Обрыв полного выражения Стоуна на первом члене (при  $K = Q = 0$  в уравнении (11) в работе [8]) для  $Q_L^m(A)$  соответствует его представлению через заряды и геометрию соответствующих  $N$  окружающих атомов [16]:

$$Q_L^m(A) = a_L R_L^m(A) + b_L, \quad (1)$$

где  $a_L$  и  $b_L$  можно рассматривать как подгоночные параметры, а функция  $R_L^m(A)$ :

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i), \quad (2)$$

где индекс  $i$  нумерует соседей атома  $A$ ,  $Q_0^0(i)$  – малликовской заряд  $i$ -го соседа,  $X_L^m(A, i)$  соответствует ненормированным полиномам Лежандра, зависящим от вектора, направленного от рассматриваемого атома  $A$  к атому  $i$ . Выражения для  $X_L^m$  могут быть найдены в работе [28]. Выполненная подгонка с выражением (1) показала, что полученные коэффициенты  $a_L$  совпадают для всех  $m$ , так что  $a_L$  относятся только к порядку  $L$  ( $b_L$  можно, как правило, считать нулем, см. табл. 2 в [19]).

Как мы обсуждали раньше [16, 19], выражение (2) было модифицировано. Мы использовали форму  $R_L^m(A)$ , масштабированную по расстоянию  $d_{iA}$  между атомами  $A$  и  $i$ :

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i) d_{iA}^{-K}, \quad (3)$$

где  $d_{iA} = ((X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2)^{1/2}$ , было выбрано  $K = GL + 1$ . Как показано в [16, 20, 21],

**Таблица 2.** Расстояния Si–O в разных положениях ПКЦ, в которых наблюдались отклонения АММ от зависимостей АММ порядка  $L$ , подогнанных для кремниевых форм цеолитов с базами STO-3G (атомы пронумерованы по возрастанию расстояний Si–O)

Тип цеолита	Тип атома Si	$R(\text{Si-O1})$	$R(\text{Si-O2})$	$R(\text{Si-O3})$	$R(\text{Si-O4})$
ERI	Si(1)	1.4487	1.5763	1.6058	1.6502
DAC	Si(1)	1.5644	1.5863	1.6160	1.7026
MTW	Si(5)	1.5428	1.5912	1.5931	1.6607
NON	Si(1)	1.4306	1.5498	1.5653	1.5829
	Si(9)	1.5022	1.5022	1.5547	1.5547
	Si(11)	1.5314	1.5716	1.5716	1.6873
STI	Si(3)	1.6302	1.6387	1.6508	1.6617
GME	Si(1)	1.6349	1.6401	1.6427	1.6499

оптимизация  $K$  (или  $G$ ) в выражении (3) позволяет повысить точность подгонки электростатического потенциала. В данной работе представлена та же схема расчета, что и в [20–22], с учетом второго слоя соседних атомов ( $N = 8$  и для Si- и для O-атомов) в уравнении (3) и эмпирическим подбором  $G$  на сетке целых величин. Для расчета КК использовались точные величины маллиkenовских зарядов  $Q_0^0$ , полученные численно. Их аппроксимация ранее обсуждалась нами относительно геометрических координат [29–32]. Возможность точной аппроксимации показана [29] на примере кремниевого морденита, рассчитанного на уровне ПХФ/6-21G\* [23], средний O-заряд которого совпал с усредненным по аппроксимированным зарядам 14 позиций атомов кислорода.

Для оценки ошибки ЭПО и ЭП использован соответствующий критерий отклонения приближенной величины (аппр) от рассчитанной (расч) в отдельных точках сечения плоскостью, проведенной через три атома, определенных через опцию MAPNET в пакете CRYSTAL98 [26]:

$$\sigma_i = (1 - V_{i, \text{аппр}}/V_{i, \text{расч}}) \times 100 \%, \quad (4)$$

где  $V = \text{ЭП}$  или  $\text{ЭПО}$ ,  $\text{ЭП} = (|F_x|^2 + |F_y|^2 + |F_z|^2)^{1/2}$ ,  $F_i$  – компонента ЭП вдоль  $i$ -координаты. Величины  $V_{i, \text{аппр}}$ , как и  $V_{i, \text{расч}}$ , рассчитаны с пакетом CRYSTAL с той разницей, что в соответствующей подпрограмме пакета точные АММ были заменены на аппроксимированные. В качестве интегральной оценки аккуратности приближенного  $V = \text{ЭП}$  в том же сечении была оценена  $\epsilon$  или относительная среднеквадратичная ошибка (ОМНК) [33, 34] ошибка:

$$\epsilon = \left( \frac{\sum_i (V_{i, \text{аппр}} - V_{i, \text{расч}})^2}{\sum_i V_{i, \text{расч}}^2} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### КК-аппроксимация

Для выбора аккуратной аппроксимации следует проанализировать АММ всех рассмотренных цеолитов (табл. 1), чтобы ограничиться адекватными случаями и попытаться объяснить те, которые выпадают из рассмотрения. Тогда, впоследствии, можно будет определить, вписывается ли новая структура в рамки данного метода. В этом отношении, в качестве наиболее деформированных цеолитов рассматривались носилит NON, эрионит ERI, дашиардит DAC и MTW (табл. 2). В двух структурах с невысокой плотностью каркасов  $D_k$  (Т-позиций, рассчитанных на  $10^3 \text{ \AA}$ ) или, как мы их будем называть далее, открытых типах, стильбите STI (16.3) (рис. 1 и 2) и гмелините GME (14.6) расстояния атомов Si3 и Si1 завышены до средних 1.6453 и 1.6424  $\text{ \AA}$  соответственно. Для выявления отклонения АММ при такой геометрии их АММ были также показаны в нашей работе (рис. 3). Наиболее искаженные Т-позиции присутствуют в цеолитах NON [37] и ERI [36], плотности которых 19.3 и 15.7 соответственно (табл. 1). Как видно из табл. 2, соответствующая анизотропия связей Si–O одного Si-атома

$$\Delta R = \max_i(|\text{Si-O}_i|) - \min_i(|\text{Si-O}_i|) \quad (6)$$

достигает в этих системах 0.14 (DAC), 0.15 (NON) и 0.2  $\text{ \AA}$  (ERI). Искажения связей наблюдаются и в большую (DAC, MTW, ERI, NON), и в меньшую стороны (ERI, NON) от средней величины длины Si–O-связи 1.6  $\text{ \AA}$ .

Для атомов кислорода получены высокие коэффициенты корреляции АММ до четвертого порядка (кроме октупольных моментов атомов O, обычно малых относительно Si-октуполей) (табл. 3). В случае катионной (Si) подрешетки наибольшие сложности в успешной аппроксимации АММ связаны с дипольными (рис. 3а) и квадрупольными (рис. 3б) моментами, как и для ранее обсужда-

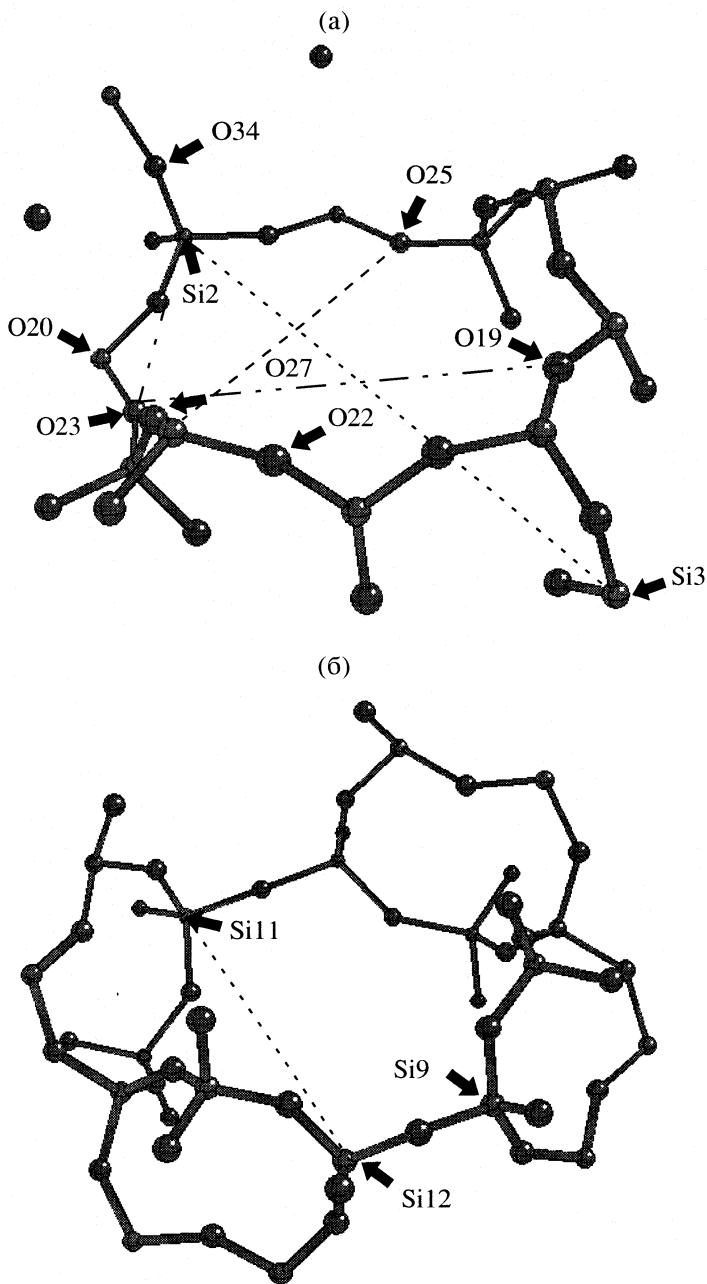


Рис. 1. Элементарные ячейки моделей TON (а) и STI (б). Штриховыми линиями показаны границы сегментов: а – O(25)–O(27)–O(22) и Si(3)–Si(2)–O(34), б – Si(11)–Si(12)–Si(9), выбранных для построения сечений ЭПО и ЭП.

шихся Al- и P-атомов в алюмофосфатных ситах. Это следует из меньших коэффициентов корреляции для данных АММ (табл. 3).

Все АММ-структуры, за исключением NON- и ERI-типов, находятся в удовлетворительном соответствии с общими АММ-зависимостями, хотя отклонения видны и для АММ низших порядков атомов Si3 и Si1 в STI- и GME-типах, соответственно, упомянутых выше по причине более высокого среднего Si–O-расстояния. Диполи и квадруполь атомов Si в обеих структурах с занижен-

ными Si–O-длинами, например, плотного NON и открытого ERI цеолитов существенно отличаются от АММ-величин, найденных относительно КК-функций (3)  $R_1^m(\text{Si})$  и  $R_1^m(\text{Si})$  (рис. 3а,б). Поэтому АММ этих структур не были включены в общую подгонку.

Систематическое разделение систем на плотные и открытые по величине коэффициента наклона АММ Si наблюдалось только для четвертого порядка (рис. 3г и табл. 4). При этом Si гек-

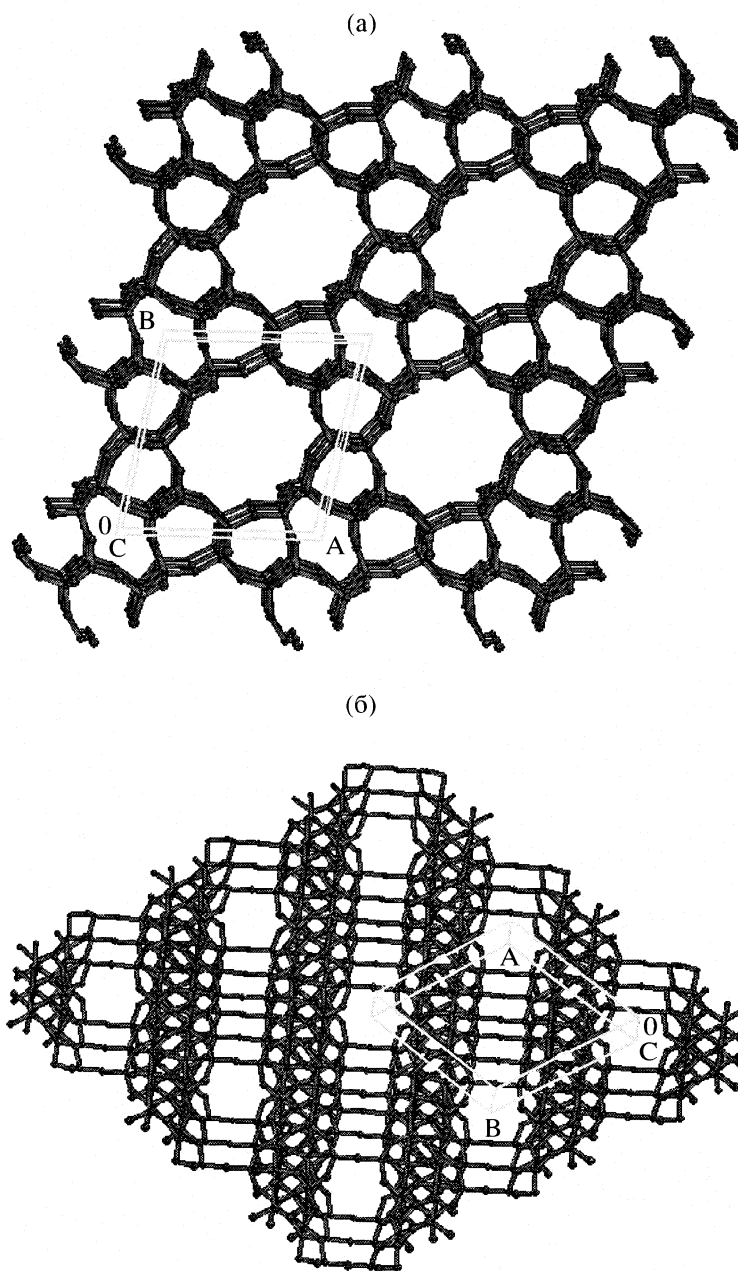
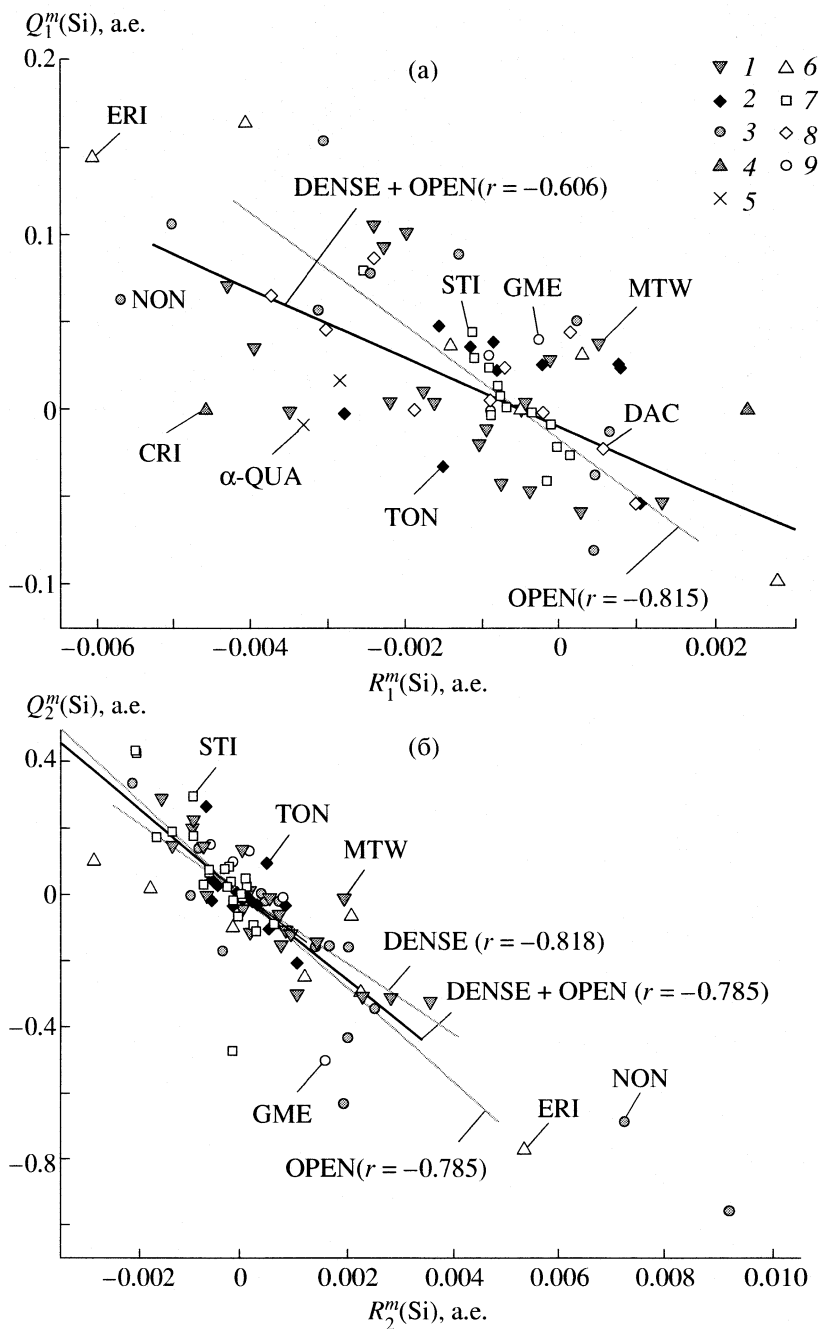


Рис. 2. Структуры моделей TON (а) и STI (б).

садекаполи более плотных структур (TON, MTW, NON) систематически описываются КК-функциями с меньшим коэффициентом наклона при сопоставимой корреляции по сравнению с коэффициентом для АММ открытых типов (STI и DAC в табл. 4). Напомним, что для АММ низших порядков А1 и Р в алюмофосфатных ситах (рис. 1 в работе [20]) была отмечена только низкая корреляция для более плотных структур. Однако, небольшой разброс изображающих точек АММ Si-атомов относительно КК-зависимостей всех атомов, за исключением диполей (рис. 3а), приводит к достаточной аккратности описания ЭПО и ЭП в двух

случаях, рассмотренных ниже в данной работе: плотной структуры TON и открытой STI (см. геометрии на рис. 1 и 2) – при использовании аппроксимирующих выражений, подогнанных для АММ открытых типов (прямые, обозначенные как OPEN и показанные серыми сплошными прямыми на рис. 3а–г).

Следует отметить, что качество совместной подгонки диполей открытых и плотных структур (прямая DENSE + OPEN на рис. 3а) улучшается при увеличении  $G$ , хотя корреляция отдельно для диполей открытых ПКЦ при этом падает. Случай  $G = 4$  (рис. 3а) соответствует наилучшей корреляции для



**Рис. 3.** Аппроксимации: для а – диполей  $Q_1^m(\text{Si})$ , б – квадрупольей  $Q_2^m(\text{Si})$ , в – октупольей  $Q_3^m(\text{Si})$  и г – гексадекапольей  $Q_4^m(\text{Si})$  относительно КК-координат (1, 3) для ПКЦ (табл. 1) с STO-3G-базисом. Заштрихованные символы для плотных (1 – MTW, 2 – TON, 3 – NON, 4 – CRI, 5 –  $\alpha$ -QUA) и открытых (6 – ERI, 7 – STI, 8 – DAC, 9 – GME) структур. Аппроксимация всех АММ показаны линиями: совместно (OPEN + DENSE), для плотных (DENSE) и открытых (OPEN) типов.

диполей открытых ПКЦ, при котором диполи всех плотных типов (MTW, CRI, TON,  $\alpha$ -QUA) заметно разнятся от соответствующей линейной аппроксимации для диполей открытых ПКЦ.

Поведение низших АММ Si-атомов NON- и ERI-цеолитов отлично от общего случая откры-

тых и плотных структур ПКЦ (рис. 3а,б). То, что именно NON и ERI выпадают из общего рассмотрения, означает, что более критичным ограничением для применения КК-метода к новой системе оказывается наличие в ней коротких Si–O-связей. Так, все АММ для атомов DAC (рис. 3а) и MTW

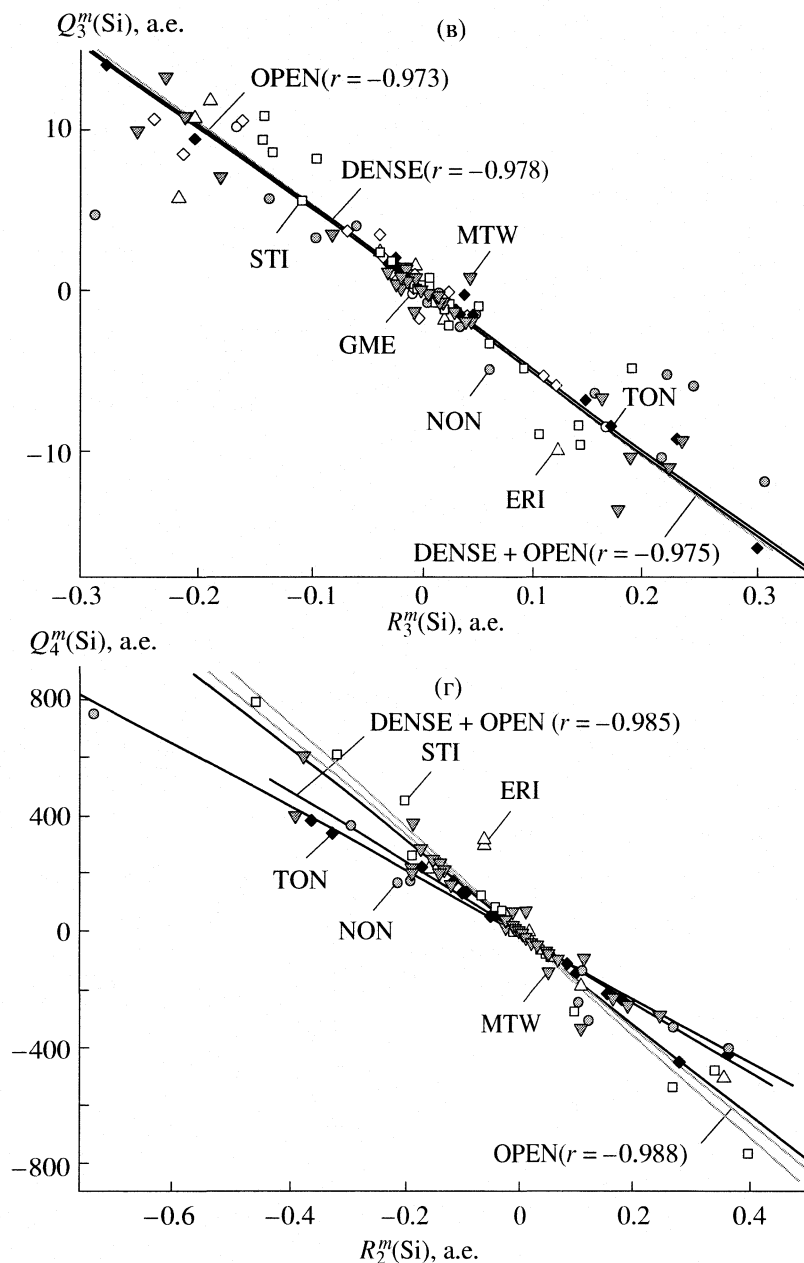


Рис. 3. Окончание.

(рис. 3а–г) в положениях с удлинёнными Si–O-связями согласуются с полученными КК-зависимостями, подогнанными при отбрасывании АММ для сильно искажённых Si-позиций в NON и ERI (рис. 3а,б). Насколько закономерно и в каких случаях возможно появление Si-атомов в подобных специфических позициях, как в NON и ERI?

Одна из причин завышенных длин связей, также имеющих в NON и ERI, обусловлена проблемами экспериментального характера, которые на сегодня уже преодолены. Это следствие того, что

часть позиций в изученных ПКЦ была заселена Al-атомами, что могло привести к завышенным длинам T–O-связей в соответствующих T-положениях. Такие отклонения были результатом неточного описания состава ПКЦ при малых примесях Al, который с большими трудностями определялся экспериментально до 80-х гг. вследствие близких длин рассеяния на атомах Si и Al. Эти проблемы исчезли с развитием чувствительности РС-эксперимента. Поэтому недавние экспериментальные данные для синтетических ПКЦ не

**Таблица 3.** Коэффициенты  $a_L$ , оптимальные величины  $G$  и коэффициент корреляции ( $r$ ) для масштабированных (3) зависимостей АММ порядка  $L$  для кремниевых форм цеолитов с STO-3G-базисом. Курсивом отмечены случаи невысокой корреляции ( $r < 0.8$ )

$L$	$-a_L$	$G$	$-r$	$a_L$	$G$	$r$
	Si			O		
1	33.708	4	0.815	13.248	4	0.968
2	10.264	2	0.785	2.319	2	0.977
3	6.717	2	0.975	–	0	<i>–0.500</i>
4	1484.4	2	0.985	6704.1	3	0.852

**Таблица 4.** Корреляция  $r$  и коэффициенты  $a_4$  зависимостей АММ четвертого порядка, подогнанных (1), (3) для отдельных типов или групп кремниевых форм цеолитов ( $M$ -компонент гексадекаполей для всех атомов группы, по АММ которых выполнена подгонка), рассчитанных на уровне ПХФ/STO-3G

Система	$-r$	$-a_4$	$M$
Все	0.985	1582.8	671
Плотные	0.983	1483.4	203
NON	0.980	1104.2	45
MTW	0.962	1362.5	54
TON	0.986	1212.4	36
Открытые	0.988	1656.7	468
ERI	0.932	1603.8	18
DAC	0.982	1606.8	36
STI	0.990	1787.0	45

содержат, как правило, атомных позиций с завышенным Si–O-расстоянием. Данный тип особенностей, по-видимому, менее актуален при анализе АММ новых систем.

Другой причиной сильного отклонения длин связей от средних является рассмотрение систем, не подвергавшихся отжигу и сохраняющих структурообразующие молекулы, как 2-аминопентана в случае NON-типа [37]. При этом нами в расчете использованы только координаты атомов ПКЦ-каркаса, но не атомы 2-аминопентана, так как координаты только трех атомов углерода из шести неводородных атомов приводятся в [37], что не позволяет провести полный периодический расчет с учетом присутствия 2-аминопентана в ячейке.

#### *Аппроксимация электростатического потенциала (ЭПО) и электрического поля (ЭП)*

Полученные АММ-зависимости применены для расчета ЭПО и ЭП в 10-членных окнах (или 10R в общепринятых обозначениях [35]) двух систем. В случае TON цеолита величины ЭПО и ЭП найдены

и аппроксимированы в сечении, параллельном 10R-окну (рис. 4а–г) и параллельном плоскости, проходящей вдоль канала, образованного данными окнами (рис. 5а–г). В сечениях ЭПО (рис. 4а и 5а) легко выделить положение атомов, через которые проведена плоскость (различный масштаб по осям  $X$  и  $Y$  приводит к незначительной деформации изолиний вокруг центров атомов). Ошибка аппроксимации ЭПО (4) не превышает 4% в области, доступной молекулам (внутренняя область, ограниченная линией с нулевым ЭПО на рис. 4а и 5а), что значительно меньше, чем для РС моделей сит (~20% [20–22]). Поведение ЭП в указанных сечениях (рис. 4в и 5в) указывает на приблизительно симметричное уменьшение ЭП до нуля (точнее, до  $10^{-3}$  и  $6.7 \times 10^{-4}$  а.е., рис. 4в и 5в соответственно) к центру канала.

Аналогичное уменьшение показано и в плоскости 12R-окна морденита [23]. Вблизи области, где величина поля мала и близка к нулю, ошибка аппроксимации ЭП (4), естественно, возрастает, так как даже малое отклонение от расчета приводит к большой ошибке. Но, как мы обсуждали ранее, в этой зоне соответствующие члены ЭВ, пропорциональные величине поля, малы [20], а потому данная погрешность несущественна для моделирования в рамках QM/MM. Более точно, для молекул с малым и большим дипольными моментами, как CO ( $\mu = 0.05$  а.е. [38]) и HF ( $\mu = 0.7093$  а.е. [39]), соответственно, члены ЭВ ( $\mu F$ ) будет лишь  $5 \times 10^{-5}$  а.е. и  $7.07 \times 10^{-4}$  а.е. или ~0.03 и 0.4 ккал/моль. Последняя погрешность уже кажется существенной, но ЭВ с адсорбентом молекулы HF оказывается существенно большей, так что относительная ошибка будет невелика. ОМНК ошибка ЭП (5) по области отрицательного ЭПО составляет 13 и 14% в указанных двух сечениях TON (рис. 4б и 5б) и выше точности описания ЭП в ситах.

В качестве открытой системы, АММ атомов Si которой демонстрируют большее отклонение от общей КК-аппроксимации (рис. 3б,в), чем АММ Si-атомов плотного TON-типа, мы оценили изменение ЭПО в 10R-окне стильбита ( $D_k = 16.3$ ). Полученные в стильбите погрешности ЭПО и ЭП оказались даже меньше, чем в похожем 10R-окне модели TON (рис. 4). Относительная погрешность (4) составила <1.4% по величине ЭПО (рис. 6б) и ОМНК-ошибка (5) была 7.6% по величине ЭП (рис. 6г).

Слабое влияние ошибки аппроксимации Si диполей (TON, рис. 3а) квадруполей (STI, рис. 3б) на ЭПО и ЭП заслуживает внимания. Это может быть результатом их малого вклада в величину ЭП. Слабая зависимость ЭПО и ЭП от качества аппроксимации низших АММ атомов Al и P не была проверена для алюмофосфатных сит. Для них показано, что точность представления низших АММ атомов кислорода является важной для

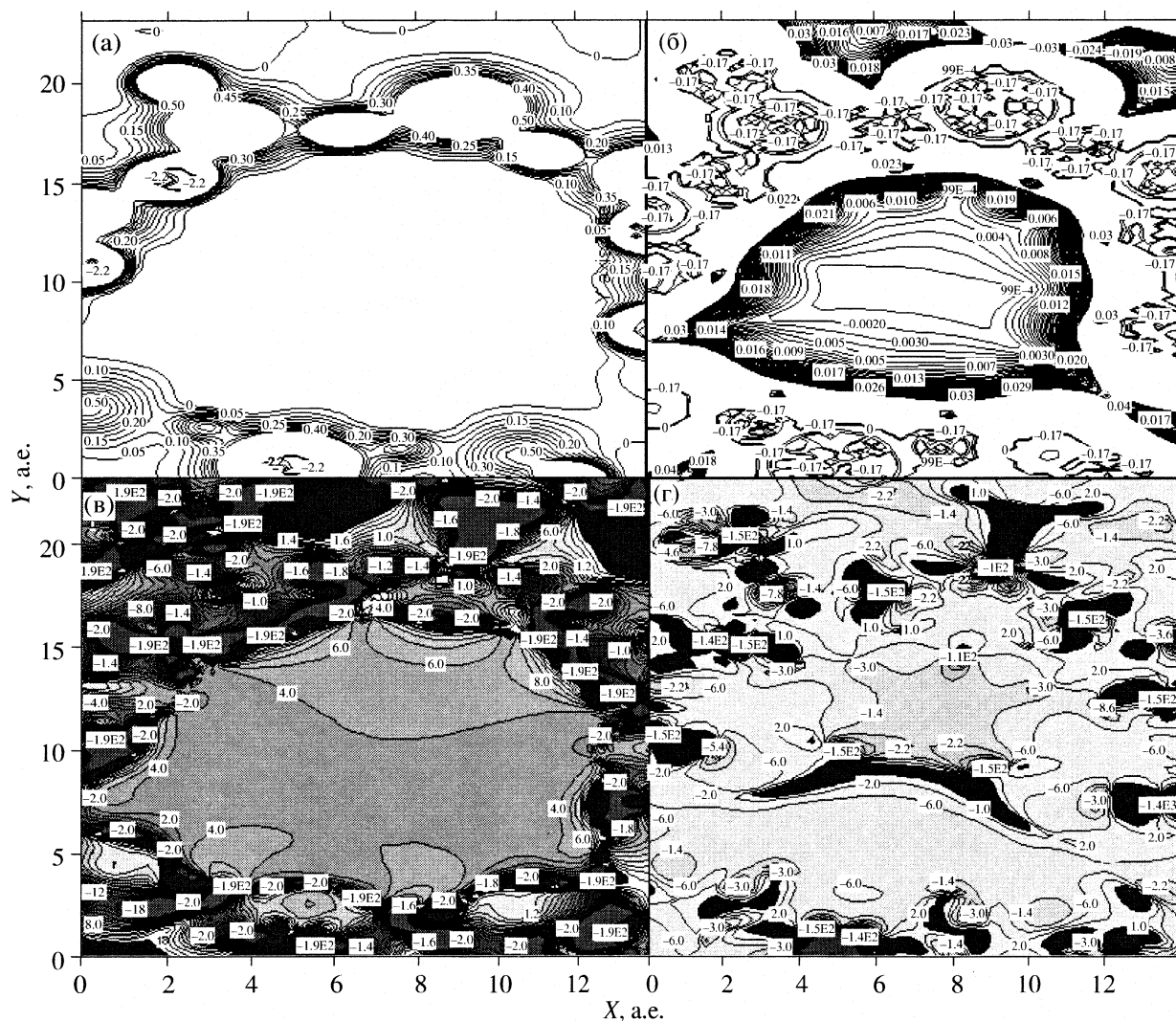


Рис. 4. Эквипотенциальные сечения: а – электростатического потенциала (ЭПО), б – ошибки аппроксимации ЭПО (4), в – электростатического поля (ЭП) и г – ошибки (4) аппроксимации ЭП, рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 [37] на уровне ПХФ/STO-3G внутри TON-цеолита в плоскости, проходящей через точки O25–O27–O22. Расстояния даны в а.е.

ЭПО [40]. Для ATN-типа при аппроксимации только октоуполей Al и P, квадруполей кислорода описание ЭПО (4) было получено не точнее, чем только 17% при использовании точных величин диполей кислорода и 31% при аппроксимированных [40]. Остальные АММ при аппроксимации полагались равными нулю.

Разделение 17%-ошибки на вклады от диполей, квадруполей и гексадекаполей Al и P, квадруполей O не проводилось. Важно, что эта погрешность определялась при достаточно “ионном” базисе 3-21G, так как октоуполи Al и P атомов в том же ATN уменьшаются в 4–5 раз при переходе от STO-3G к 3-21G (табл. III в [19]). В базисе 3-21G роль низших АММ атомов Al и P уменьшается из-за меньшей ЭПЛ на атомах катионной подрешетки, поэтому в менее ионных базисах, чем 3-21G, в

частности, STO-3G, эта ошибка может возрастать. Вероятно, что подобным образом и роль низших АММ атомов в ПКЦ меняется с ионностью, что целесообразно проверить в будущем.

На примере диполей O в алюмофосфатных системах нами найден подтверждающий пример, когда невысокая корреляция данного АММ соответствует его малому вкладу в ЭПО [19]. Смена базиса с 6-21G\*\* ( $r = 0.906$  для диполей O) на 8-511G\* ( $r = 0.693$  для диполей O) приводит к уменьшению ошибки полного пренебрежения вкладом диполей O в ЭПО от 30 до 10%.

Разумеется, для всех систем, включая ПКЦ, должен быть выбран определенный базис и соответствующая ионность. Эта важная задача требует одновременного анализа многих данных, включая анализ экспериментальной электронной плот-

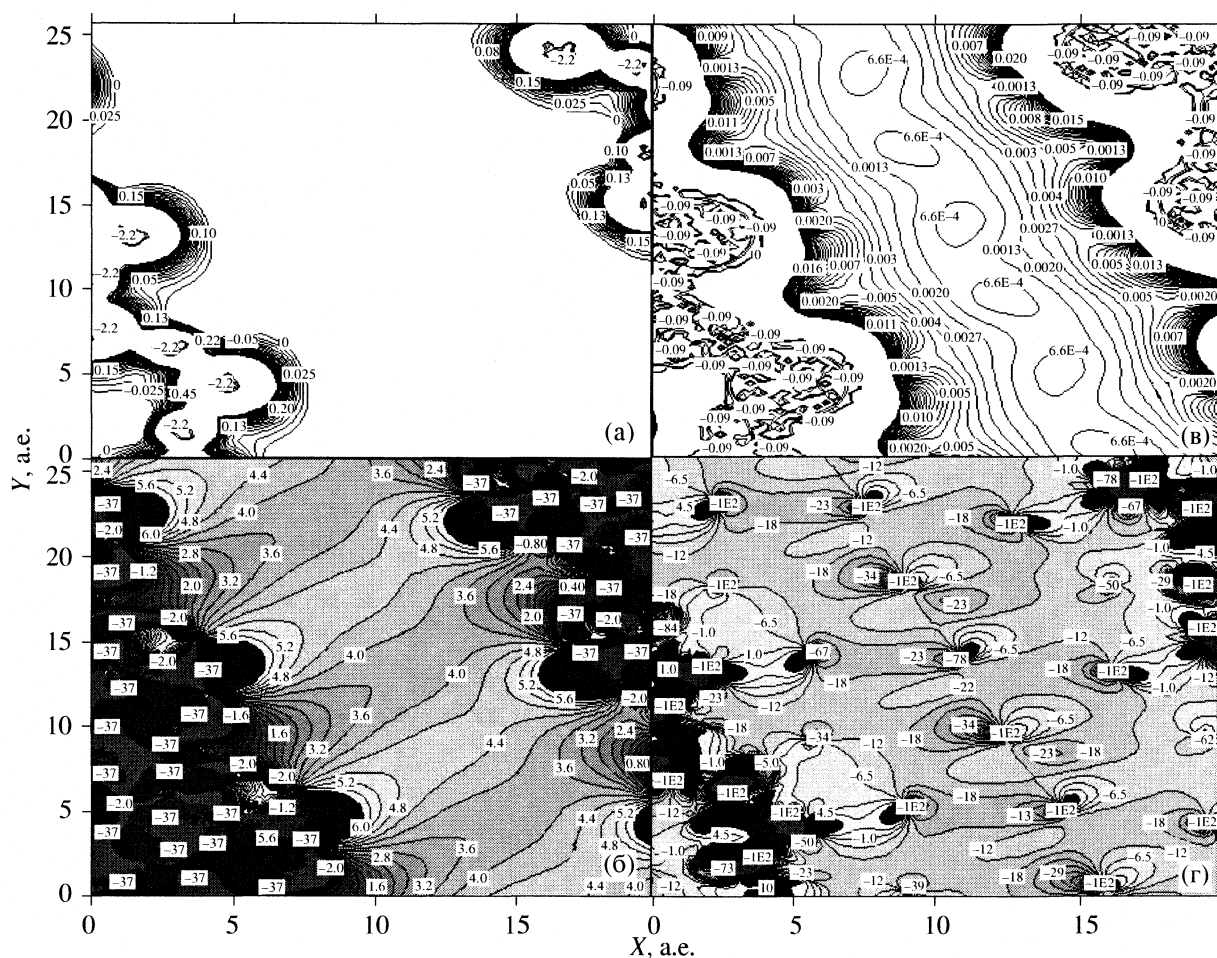


Рис. 5. Эквипотенциальные сечения: а – электростатического потенциала (ЭПО), б – ошибки аппроксимации ЭПО (4), в – электростатического поля (ЭП) и г – ошибки (4) аппроксимации ЭП, рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 [37] на уровне ПХФ/STO-3G внутри TON-цеолита в плоскости, проходящей через точки Si3–Si2–O34. Расстояния даны в а.е.

ности (ЭПЛ), ее критических точек, статической деформационной ЭПЛ и других. Однако, так как эта задача не решена, мы вынуждены обсуждать некоторый набор базисов, соответствующий возможному диапазону величин нонности, для которого следует показать, что КК-метод сохраняет значение.

Таким образом, для широкого набора рентгеноструктурных моделей полностью кремниевых цеолитов выполнены расчеты электростатического потенциала и электрического поля с помощью пакета CRYSTAL98 [17] методом Хартри-Фока с периодическими условиями и STO-3G базисом. Получены зависимости от кумулятивной координаты для всех АММ Si- и O-атомов, за исключением октупольных моментов атомов O, малых относительно октуполей Si-атомов. С помощью данных приближенных АММ найдены оценки ЭП и ЭПО в 10-членных окнах, доступных молекулам адсорбата.

Приближенные ЭП и ЭПО сравнены с полученными из периодического расчета. Достигнутое максимальное отклонение ЭПО не превышает 4–6 и 1.2% для плотного цеолита TON и для открытого STI-типа. Относительные среднеквадратичные ошибки ЭП составляют не более 14 и 7.6% для TON и STI соответственно. Заметим, что цеолит STI был выбран, как показывающий наибольшие отклонения АММ от предлагаемой КК-аппроксимации, наблюдающиеся для открытых систем. Данная точность рассматривается как вполне обнадеживающая. Таким образом, описание ЭП и ЭПО в полностью кремниевых цеолитах достигнуто с использованием КК-метода в предположении, что заряды известны для данной системы количественно (могут быть аппроксимированы по результатам независимого расчета).

Возможность количественной аппроксимации была ранее показана для полностью кремниевых цеолитов [29–32] и алгомофосфатных сит [41]. По существу, из настоящего рассмотрения выпадают

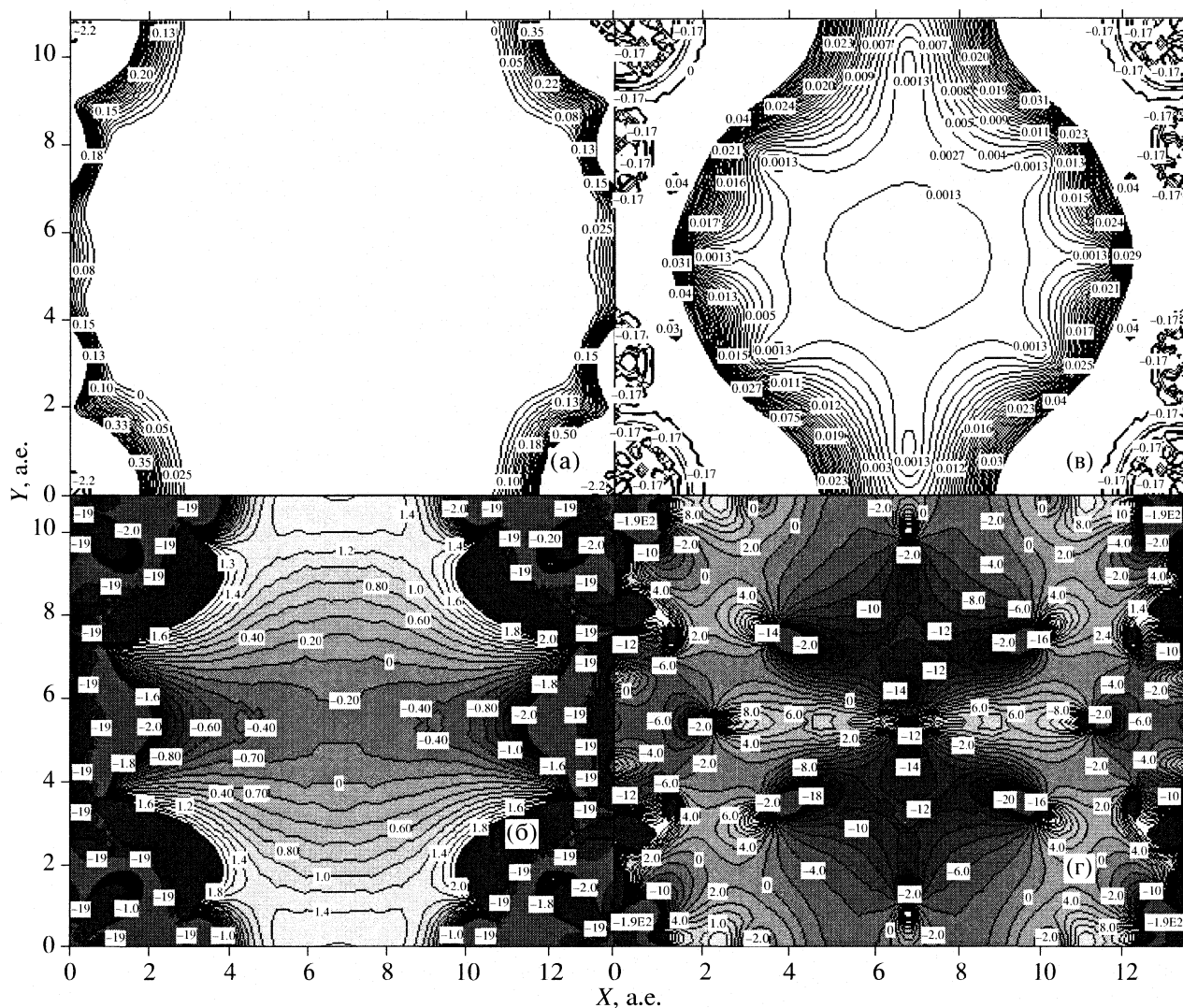


Рис. 6. Эквипотенциальные сечения: а – электростатического потенциала (ЭПО), б – ошибки аппроксимации ЭПО (4), в – электростатического поля (ЭП) и г – ошибки (4) аппроксимации ЭП, рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 [37] на уровне ПХФ/STO-3G внутри STI-цеолита в плоскости, проходящей через точки Si11–Si12–Si9. Расстояния даны в а.е.

только АММ атомов крайне деформированных моделей NON и ERI цеолитов. В первом случае (NON) РС-модель получена из анализа структуры, не подвергавшейся отжигу (кальцинированию) и содержащей 2-аминопентан, искажающий каркас. Надо отметить, при современной аккуратности РС-анализа настолько деформированные геометрии вряд ли могут быть получены для кальцинированных структур. Поэтому мы можем заключить, что локальная деформация атомных позиций в цеолитах при рассмотренном наборе структур не накладывает ограничений на применение КК-метода для предсказания ЭПО и ЭП на данном уровне теории. Как мы отмечали, РС-искажения в геометрии разных структур много больше, чем среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов решетки, поэтому полученное удовлетворительное согласие ЭПО и ЭП с расче-

том гарантирует их адекватное описание и при колебаниях решетки.

Хотя рассмотренные результаты относятся к минимальному базису, многие закономерности поведения АММ при другом базисе и другой величине ионности оказываются аналогичными. Детальный анализ сходимости ЭП и ЭПО относительно уровня базиса выполнен авторами для ПКЦ [42] и H-форм алюмосиликатов [43].

Авторы выражают признательность междуниверситетскому вычислительному центру (ISCF) Университета Нотр-Дам г. Намюра (Бельгия).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ugliengo P., Busco C., Civalleri B., Zicovich-Wilson C.M. // *Molec. Phys.* 2005. V. 103. P. 2559.

2. *Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C. et al. // CRYSTAL03 User's Manual. University of Torino, Torino, Italy. 2003.*
3. *Savitz S., Myers A.L., Gorte R.J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 37. P. 33.*
4. *Rozanska X., van Santen R.A., Hutschka F., Hafner J. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 7655.*
5. *Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Nasluzov V.A. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. P. 459.*
6. *Ferre N., Assfeld X. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. V. 632. P. 83.*
7. *Sauer J., Sierka M. // J. Comp. Chem. 2000. V. 21. P. 1470.*
8. *Stone A.J. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 233.*
9. *Rein R. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 335.*
10. *Dovesi R., Pisani C., Ricca F., Roetti C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. P. 1381.*
11. *Sokalski W.A., Sawaryn A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 526.*
12. *Joubert L., Popelier P.L.A. // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 3357.*
13. *Gatti C. // TOPOND-96. User's Manual, CNR-CSRSRC: Milan, Italy, 1996.*
14. *Volkov A., Gatti C., Abramov Yu., Coppens P. // Acta Cryst. A 2000. V. 56. P. 252.*
15. *Kosov D.S., Popelier P.L.A. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 7339.*
16. *Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 83. P. 70.*
17. <http://www.crystal.unito.it/>
18. *Rozanska X., Demuth Th., Hutschka F. et al. // J. Phys. Chem. B 2002. V. 106. P. 3248.*
19. *Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 2005. V. 101. P. 807.*
20. *Larin A.V., Hansenne C., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // Ibid. 2005. V. 105. P. 839.*
21. *Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1927.*
22. *Ларин А.В., Семенюк Р.А., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П. // Там же. 2007. Т. 81.*
23. *White J.C., Hess A.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6398.*
24. *White J.C., Hess A.C. // Ibid. 1993. V. 97. P. 8407.*
25. *Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 277. P. 227.*
26. *Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C. et al. // CRYSTAL98 1.0. User's Manual. Torino, 1999.*
27. *Saunders V.R., Freyria-Fava C., Dovesi V. et al. // Mol. Phys. 1992. V. 77 P. 629.*
28. *Pisani C., Dovesi R., Roetti C. Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. N.Y.: Springer-Verlag, 1988.*
29. *Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 1998. V. 70. P. 993.*
30. *Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 195.*
31. *Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 201.*
32. *Larin A.V., Vercauteren D.P. // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 168. P. 123.*
33. *Kedzierski P., Sokalski W.A. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 1082.*
34. *Whitehead C. E., Breneman C. M., Sukumar N., Ryan M. D. // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 512.*
35. *Atlas of Zeolite Framework Types / Ed. by Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. Amsterdam: Elsevier, International Zeolite Association, 2001.*
36. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites / Ed. by M.M.J. Treacy, J.B. Higgins. 4<sup>th</sup> Revised Edition. Elsevier, Amsterdam: International Zeolite Association, 2001.*
37. *Marler B., Dehnbostel N., Eulert H.H. et al. // J. Inclusion Phenomena. 1986. V. 339.*
38. *Maroulis G. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13466.*
39. *Bass S.M., De Leon R.L., Muentner J.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 4305.*
40. *Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1129.*
41. *Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P. // J. Comp. Chem. 2007. V. 28. P. 1695.*
42. *Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // J. Comp. Chem. DOI: 10.1002/jcc.20775. In press.*
43. *Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // Int. J. Quantum Chem. DOI: 10.1002/qua.21434. In press.*

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ С НОВЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2007 г. В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, О. В. Ведь

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: [vep@isc-ras.ru](mailto:vep@isc-ras.ru)

Поступила в редакцию 08.12.2006 г.

Проведен молекулярно-динамический эксперимент для воды в суб- и сверхкритических условиях с новым потенциалом взаимодействия, учитывающим неэлектростатическую составляющую водородной связи. Рассчитаны внутренняя энергия, коэффициент самодиффузии, среднее число водородных связей на молекулу воды и распределения молекул по числу водородных связей в широком интервале температур при давлении 50 и 100 МПа. Проведен анализ зависимости полученных свойств от температуры.

Вода в суб- и сверхкритическом (СК) состоянии представляет собой уникальную фазу, обладающую свойствами, существенно отличающимися от свойств жидкой и газообразной фаз данного вещества [1]. Подобные флюиды играют важную роль в геологических процессах, а в последнее время – и в технологии, так как характеризуются резким повышением растворяющей способности по сравнению с обычными условиями. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии привлекает большой интерес исследователей как многообещающая, безопасная среда, в которой многие химические реакции идут быстрее и рациональнее [2, 3]. Чтобы понять процессы растворимости и реакций в СК-воде, необходимо, в первую очередь, объяснение молекулярных свойств и структуры жидкости, которые обусловлены особенностями протранственной сетки водородных связей (ВС).

Вода около критической точки была объектом некоторых экспериментальных исследований: рассеяние нейтронов [4, 5], ядерный магнитный резонанс [6], ИК- и рентгеновская спектроскопия [7, 8]. Однако экспериментальное исследование молекулярных свойств воды в суб- и сверхкритическом состоянии относительно ограничено вследствие жестких экспериментальных условий, и в этом случае компьютерное моделирование – основной метод исследования. Вместе с тем, компьютерное моделирование обладает рядом характерных недостатков. Например, для его успешного проведения требуется знание модельных потенциалов, описывающих межмолекулярные взаимодействия. К настоящему времени для моделирования воды и водных растворов предложено свыше 150 самых разнообразных моделей.

При выборе конкретного модельного потенциала необходимо учитывать, что любая модель при-

годна для описания *ограниченного* числа свойств реальной воды и в *ограниченном* диапазоне внешних условий. Именно последним обстоятельством большинство исследователей пренебрегает. Несмотря на большое количество работ, посвященных моделированию свойств воды методом молекулярной динамики [9], исследований для широкого диапазона температур, и тем более в суб- и сверхкритических условиях, проведено относительно немного. Так, в работах [10, 11] молекулярно-динамическое исследование субкритической воды проводилось с использованием жестких эмпирических потенциалов SPC, TIP4P, поляризуемых TIP4P [12] и RPOL [13], и гибких ВЖН [14], и SPC [15]. Во всех расчетах использовались потенциалы, параметризованные для нормальных условий. Авторами не учитывались ни зависимости от температуры и давления параметров ван-дер-ваальсовых, электростатических составляющих модельных потенциалов, ни, тем более, составляющая специфического взаимодействия кислород–водород.

Цель настоящей работы – исследование влияния прямого учета водородных связей в потенциале межмолекулярного взаимодействия на результаты компьютерного моделирования воды при суб- и сверхкритических условиях.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Большинство потенциалов для воды имеют следующую функциональную зависимость:

$$U(r) = 4\epsilon_{\text{OO}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{\text{OO}}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{\text{OO}}} \right)^6 \right] + q_{\text{H}}^2 \sum_{i,j} \frac{A_{ij} |\bar{e}|^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\text{OO}}$ ,  $\sigma_{\text{OO}}$  – параметры потенциала Леннард-Джонса,  $q_{\text{H}}$  – избыточный заряд в долях электрона  $|\bar{e}|$ , а  $A_{ij}$  – числовые коэффициенты. При анализе потенциалов (1) при нормальных условиях мы пришли к выводу [16, 17], что для лучшего согласия с экспериментом кроме электростатической составляющей ВС перспективен дополнительный учет неэлектростатического взаимодействия ОН в форме потенциала 12–10:

$$U_{\text{non-el}}^{\text{OH}}(r_{\text{OH}}) = 14.93 |U_{\text{min}}^{\text{OH}}| \left[ \left( \frac{r_{\sigma}^{\text{OH}}}{r_{\text{OH}}} \right)^{12} - \left( \frac{r_{\sigma}^{\text{OH}}}{r_{\text{OH}}} \right)^{10} \right], \quad (2)$$

где  $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}|$  – абсолютная величина глубины минимума функции (2), а  $r_{\sigma}^{\text{OH}}$  – абсцисса точки, в которой функция (2) обращается в ноль. Многие исследователи показали, что в плане дальнейшего совершенствования более перспективны четырехточечные модели [18, 19]. Рассматриваемый нами потенциал взаимодействия представлял собой усовершенствованный эмпирический потенциал TIP4P: геометрия модели и параметры потенциальной функции (1) остались без изменений, как в классическом варианте [20], но величина эффективного точечного заряда была уменьшена до  $q_{\text{H}} = 0.4415|e|$ , чтобы дипольный момент модельной молекулы был равен 1.85D (величина дипольного момента молекулы воды в газовой фазе). Проведена параметризация по величинам  $r_{\sigma}^{\text{OH}}$  и  $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}|$  функции (2) при выполнении необходимых условий [21]:

$$g_{\text{OO}}^{1\text{max}} < 3.0, \quad r_{\text{OO}}^{2\text{max}} \sim 0.45 \text{ нм}, \quad g_{\text{OO}}^{2\text{max}} > 1, \\ P_1 = g_{\text{OH}}^{1\text{max}} / g_{\text{OH}}^{2\text{max}} < 1, \quad P_2 = g_{\text{HH}}^{1\text{max}} / g_{\text{HH}}^{2\text{max}} > 1$$

( $r_{ij}^{k\text{max}}$  – положение  $k$ -го максимума на функции радиального распределения (ФРР) атомов  $j$  относительно атома  $i$  ( $i, j = \text{O}$  или  $\text{H}$ ),  $g_{ij}^{k\text{max}}$  – его высота). Значения параметров менялись в диапазоне  $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}| = 4.184\text{--}10.460$  кДж/моль и  $r_{\sigma}^{\text{OH}} = 1.2\text{--}1.5$  Å. Мы остановились на следующих величинах:  $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}| = 9.6232$  кДж/моль и  $r_{\sigma}^{\text{OH}} = 0.14$  нм [16, 17]. При нормальных условиях новый потенциал межмолекулярного взаимодействия (1), (2) описывает поведение молекул воды в первой и второй координационных сферах более близко к реальности, чем простые модели типа SPC. На ФРР

кислород–кислород наблюдается второй максимум при  $\approx 0.45$  нм, который соответствует тетраэдрической координации молекул, а также третий пик при 0.6 нм, характерный для дальнего порядка в воде, который редко дают известные из литературы модели.

При суб- и сверхкритических температурах и давлениях взаимодействия между молекулами воды носят иной характер, чем в нормальных условиях [1]. Следовательно, параметры эффективного потенциала парного взаимодействия должны меняться в зависимости от условий компьютерного эксперимента. Мы поставили перед собой задачу провести репараметризацию потенциала (2) для различных температур и давлений из сверхкритической области по известным из литературы экспериментальным ФРР и внутренней энергии [5, 8, 22]. Это позволит выявить функциональную зависимость параметров потенциала (2) от налагаемых условий состояния, что в дальнейшем даст возможность с достаточной степенью достоверности использовать его в расчетах при любых температурах и давлениях суб- и сверхкритического диапазона.

В данной работе проводится репараметризация потенциала (2) для трех точек на диаграмме состояния: при  $T = 573$  К и  $p = 50$  МПа (модель А),  $T = 673$  К и  $p = 80$  МПа (модель В) и при  $T = 773$  К и  $p = 100$  МПа (модель С). Критерием работоспособности потенциала мы считаем максимально близкое сходство ФРР и внутренней энергии  $U_{\text{вн}}$  с экспериментальными данными (см. табл. 1).

Влияние сверхкритических температуры и давления заметнее всего отражается на взаимодействиях частиц, приводящих к образованию водородной связи, поэтому, в первую очередь, должны меняться параметры функции  $U_{\text{non-el}}^{\text{OH}}(r_{\text{OH}})$ . Они варьировались в следующем диапазоне:  $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}| = 6.5\text{--}11.5$  кДж/моль и  $r_{\sigma}^{\text{OH}} = 0.13\text{--}0.16$  нм, для каждого набора параметров методом молекулярной динамики были рассчитаны внутренняя энергия и ФРР [23].

Моделирование проводилось в *NVT*-ансамбле с использованием программного пакета “MODYS”. Ячейка содержала 216 молекул воды. Время выхода системы на равновесие составляло 500 пс, продолжительность моделирования после достижения состояния равновесия составляла до 500 пс с шагом 2 фс. Интегрирование ньютоновских уравнений движения проводилось с помощью алгоритма Верле [24] с использованием периодических граничных условий. Электростатические взаимодействия учитывались с помощью суммирования по Эваль-

**Таблица 1.** Параметры функции (2) для моделей, репараметризованных для  $T = 573$  К и  $p = 50$  МПа ( $\rho = 0.720$  г/см<sup>3</sup>) – модель А, для  $T = 673$  К и  $p = 80$  МПа ( $\rho = 0.660$  г/см<sup>3</sup>) – модель В и для  $T = 773$  К и  $p = 100$  МПа ( $\rho = 0.528$  г/см<sup>3</sup>) – модель С; рассчитанные и полученные экспериментально значения внутренней энергии, высот и положений пиков ФРР ОО и ОН в этих точках фазовой диаграммы

Свойство	Модель А	Опыт [5]	Модель В	Опыт [5]	Модель С	Опыт [8]
$ U_{\text{вн}} $ , кДж/моль	25.5	26.8	20.8	20.9	14.4	14.4
$r_{\text{ОО}}^{1\text{max}}$ , нм	0.286	0.290	0.296	0.300	0.290	0.290
$g_{\text{ОО}}^{1\text{max}}$	1.9	1.90	1.85	1.87	1.79	1.80
$r_{\text{ОН}}^{1\text{max}}$ , нм	0.193	0.200	–	–	–	–
$g_{\text{ОН}}^{1\text{max}}$	0.67	0.65	–	–	–	–
$r_{\text{ОН}}^{2\text{max}}$ , нм	0.335	0.338	0.350	0.345	–	–
$g_{\text{ОН}}^{2\text{max}}$	1.23	1.26	1.20	1.17	–	–
$r_{\sigma}^{\text{ОН}}$ , нм	0.141		0.140		0.140	
$ U_{\text{min}}^{\text{ОН}} $ , кДж/моль	9.50		9.05		8.70	

Примечание. На ФРР кислород–кислород  $g_{\text{ОО}}(r)$ , в отличие от нормальных условий, четко выражен лишь первый максимум, на ФРР кислород–водород  $g_{\text{ОН}}(r)$  и водород–водород  $g_{\text{НН}}(r)$  – второй максимум, при этом первый пик с повышением температуры и давления трансформировался в “плечо”. Экспериментальные значения  $|U_{\text{вн}}|$  взяты из [22].

ду. Радиус обрезания (cutoff-радиус) был равен половине длины ячейки.

В результате репараметризации были получены модели А–С, наиболее точно воспроизводящие известные из эксперимента свойства системы (табл. 1).

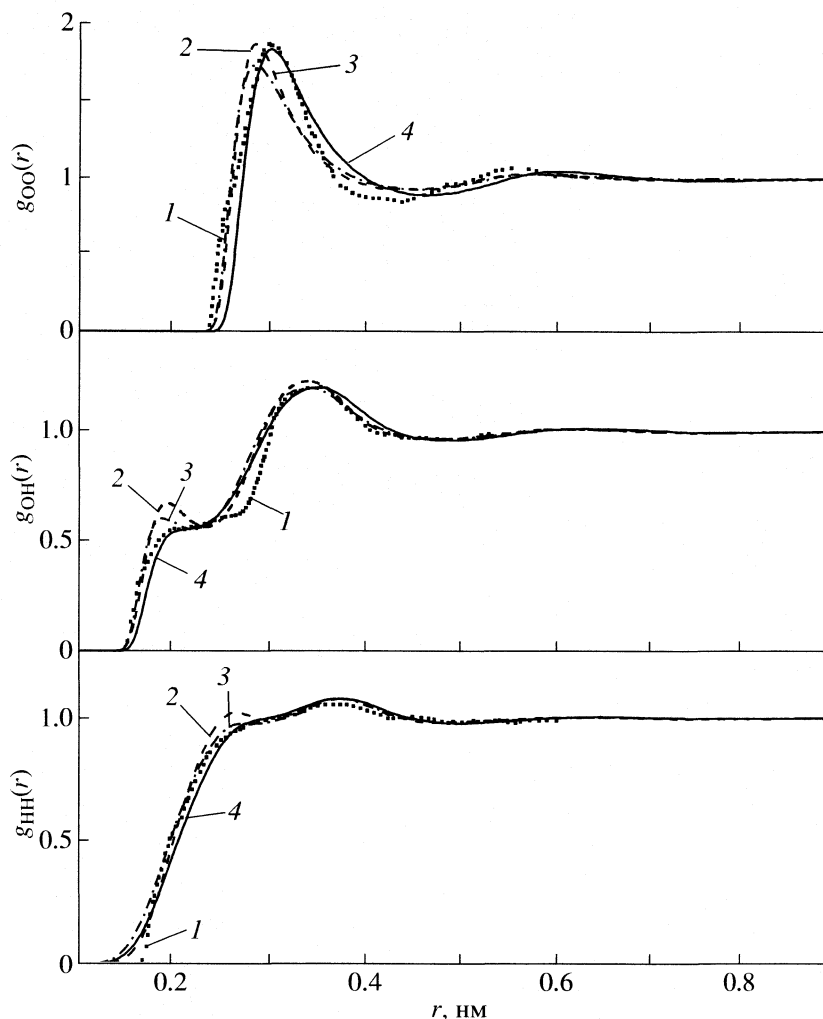
На рис. 1 в качестве иллюстрации сопоставлены ФРР, полученные из эксперимента при  $T = 673$  К и  $p = 80$  МПа [5] и рассчитанные нами методом молекулярной динамики с использованием классического потенциала ТР4Р [20], потенциала (1), (2), параметризованного для нормальных условий ( $|U_{\text{min}}^{\text{ОН}}| = 9.6232$  кДж/моль и  $r_{\sigma}^{\text{ОН}} = 0.14$  нм) и потенциала (1), (2), репараметризованного для сверхкритических условий, в которых проводилось моделирование (модель В, табл. 1). Как можно видеть, функция  $g_{\text{ОО}}(r)$  последней модели близка к экспериментальной. Для положения и высоты второго пика на  $g_{\text{ОН}}(r)$  также получено удовлетворительное согласие, при этом, в отличие от других потенциалов, вместо первого пика получено “плечо”, хотя оно и ниже экспериментального. Что касается  $g_{\text{НН}}(r)$ , то здесь удалось добиться лишь качественного воспроизведения характера функции (первый пик трансформирован в плечо), но, как можно видеть, потенциалы, не адаптированные для сверхкритических условий, дают расхождение даже и в этом.

Таким образом, репараметризованные для сверхкритических условий потенциалы воспроизводят свойства воды при высоких температурах и давлениях существенно лучше, чем модели, разработанные для нормальных условий, и, следовательно, с большим правом могут быть использованы в расчетах и прогнозах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа влияния температуры на структуру воды и сетку ВС было проведено молекулярно-динамическое моделирование для нескольких точек фазовой диаграммы вдоль изобары 50 МПа, включая суб- и сверхкритические области, в диапазоне температур 573–873 К и плотностей 0.84–0.25 г/см<sup>3</sup> с использованием потенциала А, а также вдоль изобары 100 МПа в диапазоне температур 550–923 К и плотностей 0.9–0.3 г/см<sup>3</sup> с использованием потенциала С (рис. 2).

По мере того, как температура и давление повышаются, структура трехмерной сетки водородных связей воды изменяется, что выражается в аномальных свойствах жидкой воды, которые становятся более ярко выраженными при критических температурах и давлениях. В таком состоянии вода приобретает свойства неполярной среды,



**Рис. 1.** ФРП воды при  $T = 673$  К и  $p = 80$  МПа, полученные из эксперимента [5] (1) и рассчитанные методом молекулярной динамики с использованием классического потенциала TIP4P (2), потенциала (1), параметризованного для нормальных условий:  $|U_{\min}^{\text{OH}}| = 9.6232$  кДж/моль и  $r_{\sigma}^{\text{OH}} = 0.140$  нм (3), и потенциала (1), репараметризованного для данных сверхкритических условий – модель В из табл. 1 (4).

причем в достаточно широком диапазоне температур.

Для каждой из рассматриваемых точек на фазовой диаграмме были получены ФРП  $g_{\text{OO}}(r)$ ,  $g_{\text{ON}}(r)$  и  $g_{\text{HH}}(r)$ . Для обеих изобар (50 и 100 МПа) отмечено, что первый пик на  $g_{\text{OO}}(r)$  сдвигается на большие расстояния с ростом температуры. По мере увеличения температуры ВС становятся заметно слабее, сетка водородных связей воды становится менее упорядоченной, так что при  $\sim 500$  К она исчезает. Об этом свидетельствуют исчезновение пика  $g_{\text{OO}}(r)$  при 0.45 нм и уменьшение первых пиков функций  $g_{\text{ON}}(r)$  и  $g_{\text{HH}}(r)$ . При дальнейшем увеличении температуры второй пик снова появляется при  $\sim 0.6$  нм, из чего можно сделать выводы об изменении структуры сверхкритического флюида.

Как известно [13], отношение координат первого и второго пиков дает оценку структуре флюида. Для жидкой воды при 280 К это отношение равно 1.6, что соответствует тетраэдрической координации молекул воды, как упоминалось выше. С другой стороны, отношение при 600 К, равное 2.0, соответствует простым жидкостям, таким, как аргон. С точки зрения “упаковки” молекул, такая структура предпочтительнее, так как тетраэдрическая координация требует большего межмолекулярного пространства. Однако при нормальных условиях энергия ВС компенсирует геометрическую неупорядоченность, и образуется тетраэдрическая структура. По мере увеличения температуры, тетраэдрическая структура разрушается вследствие тепловых колебаний, и водородные связи становятся слабее.

Наличие плеча на  $g_{OH}(r)$  при 1.8 Å и  $g_{HH}(r)$  при 2.6 Å при 650 К свидетельствует о том, что некоторая форма водородных связей все еще присутствует при сверхкритических условиях, что согласуется со многими экспериментальными данными [25]. Первый минимум при 0.25 нм становится более плоским при увеличении температуры, что также указывает на ослабление ВС в результате тепловых колебаний. Становятся менее заметны ориентационные корреляции между молекулами, что показывает сближение первого и второго пиков на  $g_{HH}$  с увеличением температуры.

Точность расчета термодинамических и динамических свойств характеризует качество новой модели на макроскопическом уровне. В табл. 2 представлены температурные зависимости внутренней энергии ( $U_{вн.}$ ) и коэффициента самодиффузии ( $D$ ) в сопоставлении с полученными экспериментально для  $p = 50$  и 100 МПа [22]. Рассчитанные нами значения качественно отражают тенденцию изменения этих свойств с температурой.

Анализ топологических и динамических свойств сетки водородных связей воды зависит от выбора критерия ВС. К настоящему времени точного критерия ВС не существует. В данной работе мы использовали комбинированный энерго-геометрический критерий ВС в соответствии с которым две молекулы воды считались соединенными водородной связью, если  $R_{OH} < 0.26$  нм,  $R_{OO} < 0.33$  нм,  $E_{HB} < -9.4$  кДж/моль.

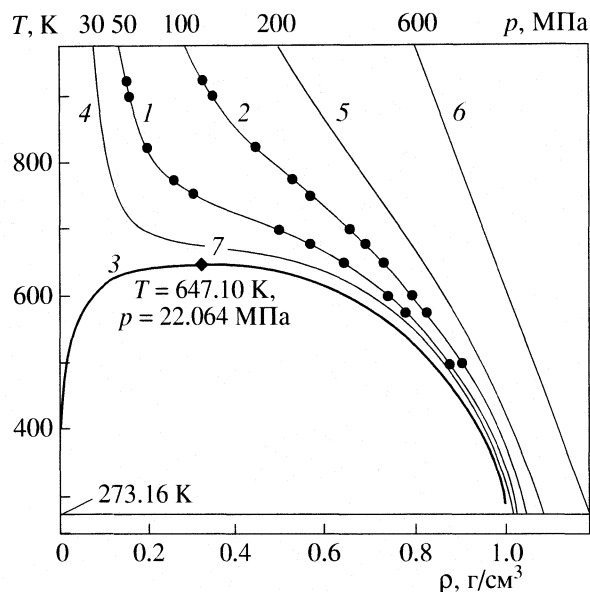


Рис. 2. Исследуемые состояния на фазовой диаграмме для воды вдоль изобар 50 (1) и 100 МПа (2) в сравнении с кривой насыщения (3) и изобарами 30 (4), 250 (5) и 600 МПа (6); 7 – критическая точка.

В табл. 2 для  $p = 50$  и 100 МПа приведены температурные зависимости среднего числа ВС, приходящихся на одну молекулу воды ( $\langle n_{HB} \rangle$ ), в сравнении с экспериментальными значениями [27, 28]. Как можно видеть, расчет  $\langle n_{HB} \rangle$  с использова-

**Таблица 2.** Зависимость от температуры абсолютного значения внутренней энергии ( $|U_{вн.}|$ , кДж/моль), коэффициента самодиффузии  $D$  и среднего числа водородных связей на молекулу воды ( $\langle n_{HB} \rangle$ ) при  $p = 50$  МПа (модель А) и при  $p = 100$  МПа (модель С) в сравнении с аналогичными зависимостями, полученными экспериментально (в случае  $|U_{вн.}|$  – с зависимостью для конфигурационной энтальпии ( $|H_{conf}|$ , кДж/моль), рассчитанной из уравнения состояния [22])

T, К	p = 50 МПа						p = 100 МПа					
	$ U_{вн.} $	$ H_{conf} $	$D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$		$\langle n_{HB} \rangle$		$ U_{вн.} $	$ H_{conf} $	$D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$		$\langle n_{HB} \rangle$	
			МД	опыт [26]	МД	опыт [27]			МД	опыт [26]	МД	опыт [28]
500	30.5	31.0	31.0	24.9	1.55		29.7	30.8	15.5	29.96	1.84	1.68
573	26.6	26.8	48.0	38.0	1.27	1.57	26.0	26.7	28.0		1.59	1.50
600	24.0	25.3	51.6	50.0	1.22		24.1	25.2	30.0		1.49	
623						1.40						1.4
650	20.0	22.0	71.0		1.02		21.3	22.5	37.0		1.31	
673	17.8	19.7	87.0	60.0	0.92	0.96	20.3	21.2	42.0	47.0	1.26	1.28
700	15.5	15.7	99.0		0.79		18.9	19.3	47.0		1.17	
723						0.65						1.06
750	10.6	9.50	140.0		0.54		16.1	16.0			1.01	
773	8.8	6.5	157.0	145.0	0.44	0.38	14.6	14.7	68.0	68.7	0.91	0.95
823	4.81	3.8	207.0		0.35	0.33	10.8	11.2			0.73	0.29
873						0.19				99.5		
900	4.06	0.1	275.0		0.23		8.0	6.2			0.55	
923	3.50				0.19		5.7	5.02	147.0		0.32	
973									156.0			

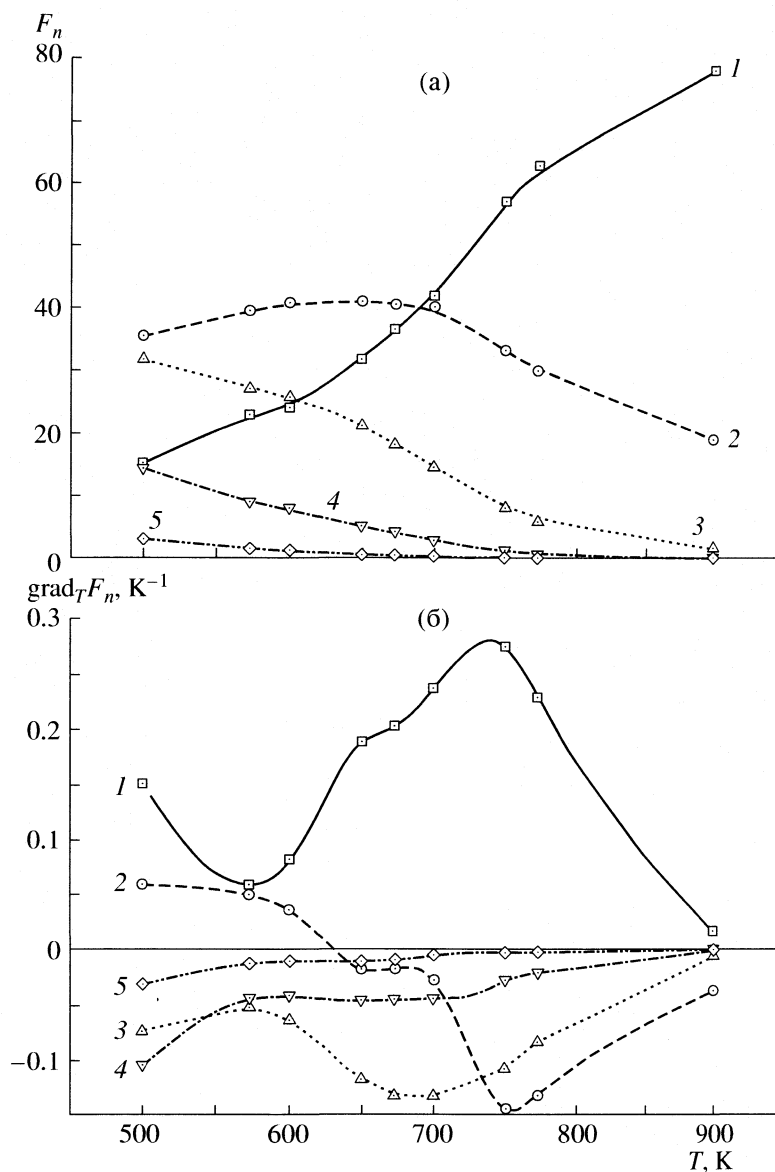


Рис. 3. Доли  $F_n$  молекул, образующих  $n$  водородных связей (а) и их градиенты  $\text{grad}_T F_n$  (б) в зависимости от температуры при 50 МПа (модель А);  $n = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5).

нием комбинированного критерия при сверхкритических параметрах состояния приводит к довольно сходным с экспериментом результатам. Полученные отклонения  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  от экспериментальных значений при  $T < 650$  К следует отнести к отличиям в фазовых параметрах. Уменьшение среднего числа ВС с увеличением температуры – результат усиливающегося ориентационного беспорядка при более высоких температурах. И если при  $p = 100$  МПа эта зависимость практически линейна, то при  $p = 50$  МПа наблюдается значительно более резкое уменьшение  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  на отрезке 600–773 К по сравнению с областями более низких и более высоких температур.

Для оценки влияния параметров состояния на образование ВС при  $p = 50$  и 100 МПа рассчитаны доли молекул воды ( $F_n$ ) с  $n$  Н-связями ( $n = 0.4$ ) (рис. 3а и 4а), а также градиенты  $\text{grad}_T F_n$ , характеризующие скорость их изменения с ростом температуры (скорость увеличения числа  $n$ -связанных частиц в области  $\text{grad}_T F_n > 0$  и скорость уменьшения числа  $n$ -связанных частиц в области  $\text{grad}_T F_n < 0$ ) (рис. 3б и 4б). Можно видеть, что в субкритической воде присутствуют молекулы с различным числом ВС. Доля мономеров в системе постоянно растет с увеличением температуры, но градиент ее роста непостоянен и зависит от изменения числа частиц с одной ВС. При  $T \leq 600$  К для 50 МПа и при  $T \leq 773$  К для 100 МПа наблюдается рост

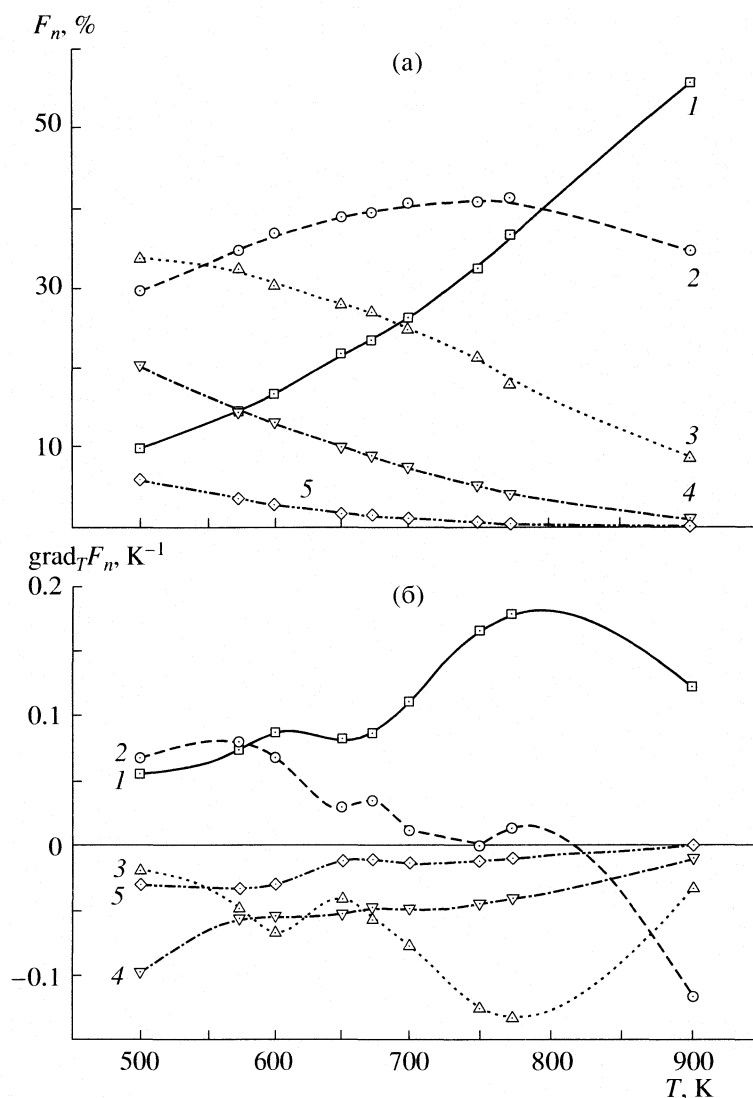


Рис. 4. Доли  $F_n$  молекул, образующих  $n$  водородных связей (а) и их градиенты  $\text{grad}_T F_n$  (б) в зависимости от температуры при 100 МПа (модель С), 1–5 – см. рис. 3.

числа димеров за счет разрыва второй, третьей и четвертой связей, образуемых молекулами.

При более высоких температурах рвутся последние ВС (об этом свидетельствуют стремление градиента  $\text{grad}_T F_1$  в область более отрицательных значений и резкое увеличение градиента  $\text{grad}_T F_0$  на рассматриваемом интервале температур), именно тогда в системе начинают преобладать частицы, не участвующие в образовании водородной связи. Число молекул, связанных двумя, тремя и четырьмя ВС, уменьшается на всем температурном интервале, градиент их убывания стремится к нулю. Вполне вероятно, что таким же образом поведет себя и градиент убывания  $F_1$  при дальнейшем увеличении температуры. Также следует отметить, что поведение градиентов изменения  $F_n$  на интервале 573–900 К при 50 МПа качественно схоже с поведением аналогичных

градиентов для 100 МПа при 500–900 К, что свидетельствует о схожести процессов, протекающих в сверхкритической области с ростом температуры, а также о том, что изменение давления оказывает влияние только на количественные характеристики этих процессов, а не на их природу.

Таким образом, модель с новым потенциалом, учитывающим неэлектростатическую составляющую ВС, который был предложен изначально для описания структуры жидкой воды при нормальных условиях, а затем репараметризован для сверхкритических условий, с достаточной точностью воспроизводит структурные характеристики и сетку ВС в широком диапазоне температур при 50 и 100 МПа. В заключение отметим, что проведенное исследование позволяет надеяться, что модели с такими потенциалами могут быть применимы для исследования микроструктуры воды и

водных систем в широком диапазоне температур и плотностей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатый Ю.Е., Калиничев А.Г., Бондаренко Г.В. // Природа. 1997. № 8. С. 78.
2. Savage P., Gopalan S., Mizan T. et al. // AIChE J. 1995. V. 41. P. 1723.
3. Tester J., Holgate H., Armellini F. et al. // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III. Amer. Chem. Soc.: Washington, DC, 1993. P. 35–76.
4. Beta I.A., Li J.-C., Bellissent-Funel M.-C. // Chem. Phys. 2003. V. 292. P. 229.
5. Soper A.K. // Ibid. 2000. V. 258. P. 121.
6. Nakahara M., Matubayasi N., Wakai Ch. // J. Mol. Liq. 2001. V. 90. P. 75.
7. Bondarenko G.V., Gorbaty Yu.E. // Mol. Phys. 1991. V. 74. P. 639.
8. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 450.
9. Robinson G.W., Zhu S.-B., Singh S., Evans M.W. Water in Biology, Chemistry and Physics. Singapore: World Scientific, 1996. 509 p.
10. Kalinichev A.G., Bass J.D. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
11. Kalinichev A.G., Churakov S.V. // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 183–184. P. 271.
12. Jedlovsky P., Richardi J. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 16. P. 8019.
13. Yoshii N., Yoshie H., Miura S., Okazaki S. // Ibid. 1998. V. 109. № 12. P. 4873.
14. Kalinichev A.G., Heinzinger K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 4b. P. 641.
15. Mizan T.I., Savage Ph.E., Ziff R.M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 49. P. 13067.
16. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Боровков А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 478.
17. Боровков А.В., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 678.
18. Evans M.W. // J. Mol. Liq. 1986. V. 32. № 3. P. 173.
19. Brodholt J., Sampoly M., Vallauri R. // Mol. Phys. 1995. V. 86. № 1. P. 149.
20. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
21. Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1957.
22. Saul A., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 4. P. 1537.
23. Петренко В.Е., Антипова М.Л., Ведь О.В., Абакумова Н.А. // Вестн. ТГТУ. 2006. Т. 12. № 4. С. 560.
24. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. L.: Clarendon Press, 1987. 387 p.
25. Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
26. Lamb W.J., Hoffman G.A., Jonas J.J. // Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6875.
27. Hoffman M.M., Conradi M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 3811.
28. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 1. № 5. P. 450.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ  
ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

© 2007 г. В. И. Анিকেев, А. Ермакова

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

*E-mail: anik@catalysis.nsk.su*

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.

Предложена термодинамическая модель для расчета равновесия и фазовых состояний систем флюид – твердое тело в широкой области изменения температуры, давления и состава. С помощью расчетов установлены границы области параметров, в которой происходит выделение вещества в виде твердой фазы в зависимости от химического состава исходной смеси, количества и соотношения в ней растворителя и антирастворителя. Для расчетов использована модельная смесь, содержащая этанол, диоксид углерода и фенантрен. Проведено моделирование процесса быстрого расширения сверхкритического флюида, содержащего этанол, диоксид углерода и фенантрен, с целью создания условий образования твердой фазы (фенантрен), являющейся основой формирования наночастиц. Показано, что выбор параметров сверхкритического состояния смеси является определяющим для оптимальных условий формирования твердой фазы в процессе расширения флюида.

Сверхкритические флюиды являются привлекательной средой для синтеза, модификации и формирования наночастиц (не)органических материалов [1, 2]. Полученные таким способом наноструктурные частицы вызывают повышенный интерес с точки зрения их применения в катализе, сенсорах и электронных устройствах, фармацевтическом производстве [3], для создания мембран и покрытий. Такие наноструктуры и материалы демонстрируют необычные свойства, отличные от таковых для массивных материалов. Сверхкритические флюиды активно используются для получения наночастиц неорганических материалов: металлов (Pt, Pd, Rh, Au, Ag и др.) и их композитов, оксидов металлов и их нитратов (TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>N, Cr<sub>2</sub>N) [4], синтеза наночастиц оксидов металлов типа LiFePO<sub>4</sub> (используются для производства катодов в Li батареях) и аналогичных соединений [5], микрокапсулирования наночастиц из неорганических материалов полимерными покрытиями.

Сверхкритические растворители используются также для формирования и нанесения моно- и полислоев образующихся наночастиц на различные виды поверхностей. Такой метод рассматривается как оптимальный для сохранения уникальных свойств образующихся наночастиц. Наиболее часто этот метод используется для нанесения активных компонентов катализаторов на носители, для создания нанослоев полупроводниковых материалов и полимерных пленок, активных пленок для химических сенсоров [6].

В зависимости от выбранных материалов и сверхкритического флюида, для формирования

наночастиц может использоваться химический метод, метод быстрого расширения сверхкритического раствора (Rapid expansion of supercritical solution (RESS)), процессы газового антирастворения (Gas antisolvent processes (варианты GaSR, GASP, SAS, PCA, SEDS)), или процессы получения частиц из насыщенных растворов (Particles from gas-saturated solutions (PGSS<sup>TM</sup>)) [2]. Выбор того или иного метода формирования наночастиц определяется конкретными целями.

В то же время одной из главных проблем в практическом применении таких методов синтеза и способов формирования наночастиц является сложность в выборе условий и параметров сверхкритического раствора, обеспечивающих образование частиц требуемых свойств и размеров. Частичное решение проблемы может быть достигнуто с использованием термодинамических расчетов фазовых состояний и математического моделирования процессов расширения сверхкритического раствора. Так, термодинамические расчеты позволяют с одной стороны рассчитать критические параметры реакционной смеси сложного состава, этим самым определить область оптимальных параметров смеси, находящейся в сверхкритических условиях, предшествующих образованию частиц, с другой, определить условия образования твердой фазы. Сочетание термодинамических расчетов и математического моделирования даст возможность количественного описания более сложных процессов коагуляции наночастиц, влияния давления реакционной среды на их свойства и размеры.

С учетом вышесказанного, настоящая работа направлена на решение следующих задач.

1. Построение термодинамической модели для расчета граничных линий “флюид–твердая фаза” (F–S) и параметров  $T_{CrFS}$ ,  $p_{CrFS}$  критической точки сложной смеси на этой линии.

2. Решение “флеш-проблемы”, т.е. задачи деления смеси заданного состава на твердую, жидкую и газовую фазы, с определением состава, количества и других свойств каждой из образующихся равновесных фаз.

3. Расчет условий образования твердой фазы при адиабатическом расширении смеси от начального до конечного состояний, характеризуемых параметрами  $T_{ini}$ ,  $p_{ini}$  и  $T_{end}$ ,  $p_{end}$  соответственно. Здесь под начальным состоянием подразумеваются условия, при которых смесь находится в сверхкритическом, гомогенном состоянии до ее расширения, а под конечным – смесь с заданным конечным составом после расширения.

Выбранные для расчетов смеси содержат вещества, которые при определенных  $T$  и  $p$  могут выделяться в виде твердой фазы, и смесь летучих растворителей, не образующих твердую фазу в данных условиях. Результаты расчетов иллюстрируются на модельных смесях разного состава.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

### Термодинамика равновесия твердое–флюид

Здесь флюидом называется гомогенная фаза, отличная от твердой. Флюид может представлять собой устойчивый газ или жидкость, либо их термодинамически неустойчивую или метастабильную смесь, которая в дальнейшем может быть разделена на две фазы – газ и жидкость. Пусть исходный флюид заданного брутто-состава  $z_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N_S$ , при некоторых значениях  $T$  и  $p$ , является насыщенным раствором относительно одного из компонентов, который при изменении условий может выделиться в твердую фазу. В качестве такого компонента выбираем последний компонент списка с индексом  $N_S$  с концентрацией  $z_{N_S}$ . Предполагается, что этот раствор при заданных  $T$  и  $p$  находится на пределе своего насыщения по твердому веществу, в термодинамическом равновесии с микроскопическим количеством ( $\epsilon$ ) осадка твердой фазы, которая в то же время обладает всеми свойствами новой фазы. Условия равновесия выражаются равенством фугитивностей компонента с индексом  $N_S$  в твердой и флюидной фазах:

$$f_{N_S}^F = f_{N_S}^S \quad (1)$$

или

$$z_{N_S} p \Phi_{N_S}^F(\mathbf{z}, T, p) = p^{\text{sub}} \exp \left[ \frac{V^S}{RT} (p - p^{\text{sub}}) \right] y^S, \quad (2)$$

где  $f_{N_S}^F$ ,  $f_{N_S}^S$  – фугитивность компонента во флюидной и твердой фазах соответственно,  $\Phi_{N_S}^F(\mathbf{z}, T, p)$  – коэффициент фугитивности компонента во флюидной фазе,  $\mathbf{z}$  – заданный  $N_S$ -мерный вектор мольного состава флюидной фазы с компонентами  $z_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N_S$ . Фугитивность компонента в твердой фазе (правая часть равенства (2)) характеризуется парциальным давлением насыщенного пара над твердой фазой  $p^{\text{sub}}$  и молярным объемом твердой фазы  $V^S$ . Значение  $p^{\text{sub}}$  является функцией температуры и давления и зависит от природы твердого компонента. В известных литературных источниках [7–9] зависимость  $p^{\text{sub}}$  от температуры обычно представляют в виде:

$$\lg p^{\text{sub}} = A + B/T, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  – константы, характерные для индивидуального вещества.

Значение  $V^S$  считается не зависящей от температуры и давления величиной и является также характерной константой индивидуального вещества. Коэффициент фугитивности флюидной фазы рассчитывается с использованием известных термодинамических моделей, например, кубических уравнений состояния [8, 9].

Уравнение (2) является наиболее часто используемым при расчете равновесия флюид – твердое в предположении, что твердое вещество выпадает из раствора без примесей других компонентов ( $y^S = 1$ ).

Для дальнейших расчетов уравнение (2) удобно представить в виде:

$$F(\mathbf{z}, T, p) \equiv \ln z_{N_S} + \ln \Phi_{N_S}^F(\mathbf{z}, T, p) - \ln \left( \frac{p^{\text{sub}}}{p} \right) - \frac{V^S}{RT} (p - p^{\text{sub}}) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) на плоскости  $T$ – $p$  представляет собой геометрическое место ряда значений  $T$  и  $p$ , при которых выполняется условие  $F(T, p) = 0$ . Совокупность взаимно зависимых значений  $T_{FS}$  и  $p_{FS}$ , удовлетворяющих уравнению (4), определяет искомые фазовые границы “F–S”, отделяющие области образования фазы твердого вещества от других областей, где твердая фаза не выделяется из раствора.

### Решение задачи

Для решения уравнения (4), в отличие от ранее используемого авторами метода гомотопии [10], выбран простой метод сканирования по температурной сетке на различных изобарах. Значения функции (4) вычислялись в пошаговой процедуре с выбранным шагом по температуре на интервале  $T_{\min} - T_{\max}$  при выбранном значении давления. Ве-

личина  $T_{\min}$  выбиралась как минимальное значение температуры плавления индивидуального компонента при  $p = 1$  атм, а  $T_{\max}$  – как значение с добавлением некоторого приращения  $\Delta T$  к величине  $T_{\min}$ . Функция (4) на каждой изобаре является знакопеременной, при этом знак функции меняется более чем один раз. При движении по температуре фиксировались границы изменения ее знака. Решения (4) находились между двумя границами  $F^+ - F^-$  и/или  $F^- - F^+$ , с дальнейшей точной локализацией методом половинного деления.

На каждом шаге  $T$  и  $p$  производился расчет коэффициента фугитивности флюидной фазы по уравнению состояния Редлиха–Квонга–Соаве (РКС). Поскольку решение кубического уравнения типа РКС может иметь три действительных корня, определяющих два возможных значения молярного объема флюида, возникает проблема корректного выбора одного из них. Так, в решении уравнения выбирается максимальный корень, если флюид представляет собой пар/газ, минимальный корень выбирается, если флюид представляет собой жидкость, а средний не имеет физического смысла. Вопрос о правильном выборе корня при каждом значении  $T$  и  $p$  решается анализом значения энергии Гиббса для каждого корня [11]. Из двух гипотетических состояний флюида (пар/газ или жидкость) выбирается тот, при котором флюид имеет меньшее значение энергии Гиббса. Результаты расчетов показывают, что функция (4) на каждой изобаре имеет три решения, их физический смысл будет обсуждаться на примерах ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчетов использовалась модельная смесь, содержащая этанол ( $C_2H_5OH$ ), диоксид углерода ( $CO_2$ ) и фенантрен ( $C_{14}H_{10}$ ). В табл. 1 приведены физические константы выбранных индивидуальных компонентов смеси.

Из данных табл. 1 следует, что фенантрен, имеющий наибольшую температуру плавления, является веществом, которое может образовывать твердую фазу при достижении определенных условий. Давление насыщенных паров над твердым фенантреном рассчитывалось по формуле (3) с коэффициентами  $A = 9.6025$ ,  $B = 4876.8$ . Молярный объем твердого фенантрена равен  $V^s = 0.1528$  л/моль. Этанол служит растворителем, хорошо растворяющим органические соединения, а диоксид углерода – “антирастворителем”, поскольку известна чрезвычайно малая растворимость твердых материалов в газообразном  $CO_2$  [9].

На рис. 1 приведены результаты расчетов характерных граничных линий F–S для выбранной смеси (линии 1). Здесь же представлены линии бинодали (линии 2), рассчитанные по ранее разработанной методике [10]. Две ветки бинодали сходятся

Таблица 1. Свойства индивидуальных веществ

Вещество	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$T_{cr}, K$	$p_{cr}, атм$
$C_2H_5OH$	159.1	351.5	516.2	63.0
$CO_2$	195.0	217.0	304.0	72.9
$C_{14}H_{10}$	469	612.6	869.0	29.0

в верхней критической точке смеси с координатами  $T_{cr}$  и  $p_{cr}$ . Аналогично ветки линий F–S сходятся в нижней критической точке с координатами  $T_{crFS}$  и  $p_{crFS}$ . Следует отметить, что ветка бинодали, лежащая слева от критической точки, является линией насыщенной жидкости, а правая – линией насыщенного парагаза.

Из графиков видно, что каждая изобара пересекает линии границ F–S (линии 1, рис. 1) в трех точках, соответствующих трем решениям уравнения (4). С учетом взаимного расположения линий бинодали и F–S, на плоскости  $T$ – $p$  можно выделить следующие характерные фазовые области существования исходной смеси заданного состава. Так, в области I, лежащей ниже температуры замерзания смеси, имеет место гомогенный твердый раствор. В области II, лежащей вне линии бинодали жидкости, система находится в гомогенной жидкой фазе. Несмотря на то, что температура в этой области ниже температуры плавления фенантрена, последний полностью растворяется в смеси жидкого (либо сверхкритического) диоксида углерода и этанола. В области III, лежащей вне кривых F–S и внутри области, ограниченной линиями бинодали, исходная смесь может быть поделена на две флюидные фазы – газ и жидкость. В этой области выделение вещества в виде твердой фазы не происходит.

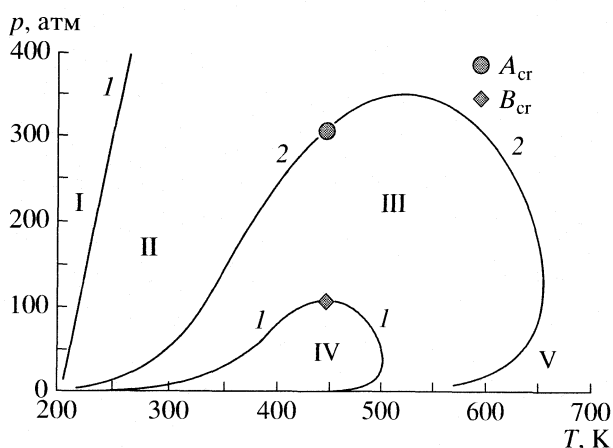
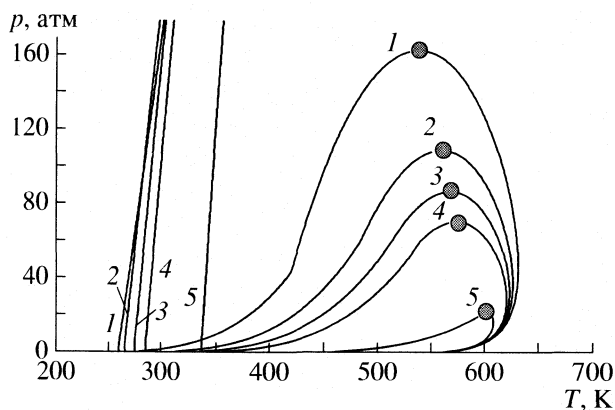


Рис. 1. Фазовые диаграммы на плоскости  $T$ – $p$ : 1 – линии F–S; 2 – линии бинодали;  $A_{cr}$  и  $B_{cr}$  – критические точки двухфазного и трехфазного равновесия соответственно. Состав смеси, мол. %:  $C_{14}H_{10}$  – 5,  $CO_2$  – 80,  $C_2H_5OH$  – 15. Области I–V – см. в тексте.



**Рис. 2.** Влияние состава исходной смеси на расположение линий F–S. Линии 1–5 соответствуют различному содержанию  $\text{CO}_2$  и этанола в смеси, при содержании фенантрена 5 мол. %: 1 –  $\text{CO}_2$  – 94.5,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 0.5; 2 –  $\text{CO}_2$  – 80.0,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 15.0; 3 –  $\text{CO}_2$  – 70.0,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 25.0; 4 –  $\text{CO}_2$  – 60.0,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 35.0; 5 –  $\text{CO}_2$  – 9.5,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 94.5.

Область IV рис.1, ограниченная линиями F–S, соответствует области, где выделяется твердая фаза из раствора. Количество выделившейся твердой фазы, количество и состав оставшегося флюида рассчитывалось с использованием количественного метода деления смеси на фазы, так называемых флеш-расчетов. Образующаяся при этом флюидная фаза, в зависимости от химического состава смеси, может оказаться либо термодинамически устойчивым флюидом, либо она может быть дополнительно разделена на две другие фазы: на газ и на жидкость. Возможность ее деления на фазы решается известными методами анализа термодинамической устойчивости смеси [11].

Область V, лежащая вне правой ветки бинаодали, характеризует гомогенную газофазную область. Здесь температура выше температуры кипения фенантрена, который полностью испаряется в газовый раствор.

#### Влияние состава смеси на расположение кривых F–S

Очевидно, что границы области  $T$  и  $p$ , в которой возможно выделение вещества в виде твердой фазы, должны зависеть от химического состава исходной смеси, подлежащей делению, от количества и соотношения в ней растворителя и антирастворителя. В качестве иллюстрации рассматривается пример, в котором используются смеси вышеназванного химического состава, но с вариацией их мольного состава. Результаты расчета представлены на рис. 2. Здесь граничные линии F–S рассчитаны для пяти различных составов рабочей смеси. Из рис. 2 видно, что при постоянном содержании фенантрена, равном 5%, и увеличении количества этилового спирта, хорошо растворяю-

щего фенантрена, область IV, где может выделяться твердая фаза, сужается. Крайними случаями является кривая 1 (содержание  $\text{CO}_2$ –94.5%), и кривая 5 (содержание  $\text{CO}_2$ –0.5%). С изменением состава рассматриваемой смеси происходит и дрейф координат  $T_{\text{CrFS}}$  и  $p_{\text{CrFS}}$ .

Таким образом, исходный состав выбранной системы имеет существенное влияние на положение фазовых границ F–S и определяет область температур и давлений, где может выделяться твердая фаза одного из компонентов, в данном случае, фенантрена. Следовательно, для каждой конкретной рабочей смеси требуются предварительные термодинамические расчеты с целью нахождения границ этой области.

#### Флеш-расчеты. Деление смеси заданного состава на равновесные фазы: флюид–твердое или газ–жидкость–твердое

Флеш-расчеты призваны определять количество, составы и свойства возможных равновесных фаз при заданных значениях температуры и давления. Базовой математической моделью для расчета является система уравнений, включающая по-прежнему уравнение (4) (с заменой  $z_{N_S}$  на  $y_{N_S}$  и  $z$  на  $y$ ), определяющее равенство фугитивностей компонента с индексом  $N_S$  в флюидной и твердой фазах, и уравнения материального баланса.

#### Материальный баланс

Пусть  $n_i^0, i = 1, 2, \dots, N_S$ , – заданные мольные числа исходной смеси, в том числе  $n_{N_S}^0$  – число молей компонента, который частично или полностью может перейти в твердую фазу. Определим сумму  $S^0 = \sum_{i=1}^{N_S} n_i^0$ . Нормированные к единице мольные числа (мольные доли) равны:

$$z_i = n_i^0 / S^0. \quad (5)$$

В твердой фазе, согласно выбранной системе и принятой модели, может выделяться лишь одно вещество в чистом виде в количестве  $n^S$  молей. Тогда его остаток во флюидной фазе составит  $n_{N_S}^0 - n^S$ . Сумма молей равновесной флюидной фазы равна:

$$S_F = \sum_{i=1}^{N_S} n_i^0 - n^S, \quad (6)$$

и равновесные мольные доли компонентов флюидной фазы:

$$y_i = n_i^0 / S_F, \quad i = 1, 2, \dots, N_S - 1 \quad (7)$$

$$y_{N_S} = (n_{N_S}^0 - n^S) / S_F.$$

Уравнение (4) при заданных  $T$  и  $p$  является функцией одной неизвестной  $n^S$ , через которую по формуле (7) определяются все  $y_i$ , и может быть решено любым известным методом решения нелинейных уравнений. Можно показать, что в интервале  $0 \leq n^S \leq n_{N_s}^0$  функция (4) меняет знак только один раз, (производные  $(\partial F/\partial n^S)_{T,p}$  являются непрерывно возрастающей либо непрерывно убывающей функцией  $n^S$ ), поэтому в данном случае эффективным методом решения является метод половинного деления с границами области неопределенности:

$$n_{\text{Left}}^S = 0 + \epsilon, \quad n_{\text{Right}}^S = n_{N_s}^0 - \epsilon, \quad (8)$$

где  $\epsilon$  – малое положительное число.

Найденное с учетом соотношения (7) решение (4) на интервале  $n_{\text{Left}}^S < n^S < n_{\text{Right}}^S$  относительно  $n^S$  и  $y_{N_s}$  определяет равновесный мольный состав флюидной фазы. Очевидно, что, согласно используемой модели, не допускающей переход других компонентов в твердую фазу, состав твердой фазы  $y^S = 1$ . Доля равновесных фаз равна:

$$W_F = 1 - n^S/S^0, \quad W_S = n^S/S^0. \quad (9)$$

Характерные примеры расчета для исходной смеси, содержащей 5% фенантрена, 15% этанола и 80% CO<sub>2</sub>, представлены ниже (табл. 2).

### Адиабатическое расширение сверхкритического флюида

Как уже отмечалось выше, быстрое расширение сверхкритического раствора является одним из основных методов формирования наночастиц органических материалов. Моделирование процесса быстрого расширения сверхкритического раствора необходимо для лучшего понимания процессов образования и роста твердых наночастиц и позволяет получать зависимости размера частиц от параметров сверхкритического растворителя. Подробное описание всех физико-химических явлений образования и роста частиц весьма сложное и громоздкое. Независимо от этого, на первом этапе исследований целесообразно провести термодинамические расчеты адиабатического расширения смеси от начального рабочего давления  $p_{\text{ini}}$  до желаемого конечного давления  $p_{\text{end}}$ . В процессе расширения смесь адиабатически охлаждается от температуры  $T_{\text{ini}}$  до конечной температуры  $T_{\text{end}}$ . Очевидно, что значения  $T_{\text{end}}$  должны быть такими, чтобы они лежали в области IV (рис. 1). И это требование определяет выбор стартовых значений  $T_{\text{ini}}$  и  $p_{\text{ini}}$  гомогенной сверхкритической смеси, которые могут быть получены в результате термодинамических расчетов.

**Таблица 2.** Результаты флеш-расчета исходной смеси состава  $z$  при  $T_{\text{end}} = 243, 331.8$  и  $415.3$  К и  $p_{\text{end}} = 1$  атм

$T_{\text{end}}$ , К	[CO <sub>2</sub> ], мол. %	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH], мол. %	[C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ], мол. %	$x$ , %	$\rho$ , г/л
		Фаза 1			
243	15.93	62.45	21.62	23.13	743.15
331.8	0.00	0.00	100.00	5.00	1164.92
415.3	0.00	0.00	100.00	4.28	1162.92
		Фаза 2			
243	99.28	0.72	0.00	76.87	18.86
331.8	84.21	15.79	0.001	95.00	1.64
415.3	83.58	15.67	0.75	95.72	1.33

Обозначения:  $x$  – выход фазы,  $\rho$  – плотность; фаза 1 – устойчивая жидкость при  $T_{\text{end}} = 243$  К; при  $T_{\text{end}} = 331.8$  и  $415.3$  К – твердая фаза; фаза 2 – устойчивый газ.

Поскольку адиабатические процессы характеризуются равенством энтальпий начального и конечного состояния смеси, моделью определения искомого значения  $T_{\text{end}}$  является нелинейное уравнение:

$$F \equiv H_{\text{ini}}(T_{\text{ini}}, p_{\text{ini}}, y_{\text{ini}}) - H_{\text{end}}(T_{\text{end}}, p_{\text{end}}, y_{\text{end}}) = 0. \quad (10)$$

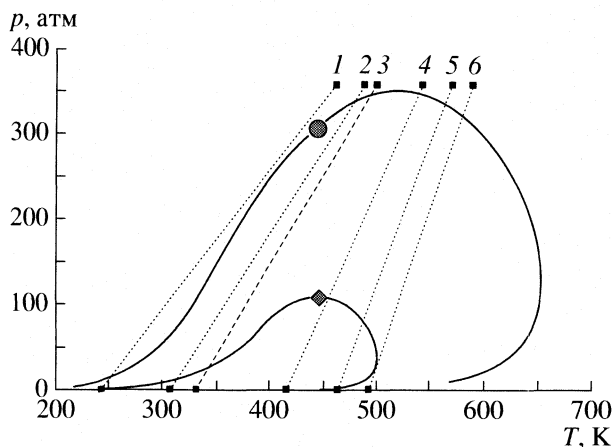
Если в адиабатическом процессе происходит изменение состава смеси (например, в химических реакторах адиабатического типа), то  $y_{\text{ini}} \neq y_{\text{end}}$ , т.е. мольные составы начальной и конечной смеси не равны между собой. Это существенно осложняет решение задачи (10) [12]. В случае же адиабатического расширения смеси заданного состава  $y_{\text{ini}} = y_{\text{end}} = z$  при его неизменности в ходе процесса задача упрощается, поскольку искомой неизвестной величиной при решении уравнения (10) является только температура  $T_{\text{end}}$ . Итерационный расчет по уравнению (10) требует определения энтальпии неидеальной смеси сложного состава при каждом текущем значении ее температуры.

### Расчет энтальпии

Энтальпия одного моля смеси компонентов складывается из парциальных мольных энтальпий индивидуальных компонентов по закону аддитивности:

$$H_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{N_s} \bar{H}_i z_i, \quad (11)$$

где  $\bar{H}_i$  – парциальная мольная энтальпия  $i$ -го индивидуального компонента (дж / моль). В свою очередь,  $\bar{H}_i$  складывается из идеально-газовой энталь-



**Рис. 3.** Характерные траектории (пунктирные линии) адиабатического расширения смеси состава (мол. %):  $C_{14}H_{10}$  – 5;  $CO_2$  – 80;  $C_2H_5OH$  – 15. Верхние точки – различные заданные стартовые температуры  $T_{ini}$  при  $p_{ini} = 360$  атм. Нижние точки – соответствующие конечные температуры адиабатического процесса расширения  $T_{end}$  при заданном конечном давлении  $p_{end} = 1$  атм.

пии чистого  $i$ -го компонента  $H_i^{id}(T)$ , с поправкой на неидеальность [13]:

$$\bar{H}_i = H_i^{id} - RT^2 \left[ \frac{\partial \ln f_i(T, p, z)}{\partial T} \right]_p \quad (12)$$

Значения  $H_i^{id}(T)$  находятся с помощью уравнений, аппроксимирующих температурную зависимость идеально-газовых теплоемкостей индивидуальных компонентов при  $p = 1$  атм в виде:

$$H_i^{id}(T) = H_i^{id}(T^0) + \int_{T^0}^T (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3) dT, \quad (13)$$

где  $T^0 = 298$  К. Значения  $H_i^{id}(T^0)$  и коэффициентов теплоемкости  $A_i, B_i, C_i, D_i$  приводятся в термодинамических справочниках. Через  $f_i(T, p, z)$  в уравнении (12) обозначены фугитивности  $i$ -го компонен-

**Таблица 3.** Координаты рабочих линий адиабатического расширения смеси. Состав смеси, мол. %:  $C_{14}H_{10}$  – 5,  $CO_2$  – 80,  $C_2H_5OH$  – 15

№ линии	$T_{ini}$	$T_{end}$	$-\Delta T_{ad}$
1	461	243	218
2	488	307	181
3	500	331	169
4	543.5	415.3	128.2
5	571.2	462.5	108.7
6	590	492.3	97.7

та смеси, как функция температуры, давления и заданного мольного состава. Они рассчитывались по уравнению состояния РКС.

Производные в правой части (12) вычислялись в итерационном процессе решения задачи численным дифференцированием при каждой текущей температуре  $T$ .

Результаты расчета иллюстрируются графиками на рис. 3. Здесь прямые линии (обозначенные пунктиром), исходящие из шести произвольно заданных стартовых точек  $T_{ini}$  и при  $p_{ini} = 360$  атм, заканчиваются в нижних точках, соответствующих расчетным температурам  $T_{end}$  при заданном значении  $p_{end} = 1$  атм. Все стартовые точки принадлежат сверхкритической области рабочей смеси. В табл. 3 приводятся координаты  $T_{ini}$  и  $T_{end}$  при  $p_{ini} = 360$  и  $p_{end} = 1$  атм, а также соответствующие разности  $\Delta T_{ad} = T_{end} - T_{ini}$ .

Из рис. 3 видно, что только линии 2, 3 и 4 заканчиваются в области, ограниченной кривыми F–S, где возможно выделение вещества в твердой фазе. Линия 5 попадает на границу области, а линия 6 – вне этой области. При последних значениях  $T_{end}$  целевой компонент не выделяется в твердой фазе. Твердая фаза не образуется также при стартовом значении температуры, соответствующей линии 1. При низкой температуре  $T_{end} = 243$  К раствор находится в гомогенном жидкофазном состоянии. Данные табл. 3 также демонстрируют, что абсолютная величина разности  $T_{end} - T_{ini}$  уменьшается более чем в два раза с ростом стартовой температуры от 461 до 590 К. Это является следствием температурной зависимости парциальных энтальпий чистых компонентов и различного вклада неидеальности смеси при разных температурах (см. формулы (12), (13)).

Далее рассмотрим характерные фазовые составы смеси при заданных конечных температурах процесса расширения. В табл. 2 приводятся результаты флеш-расчета для смеси состава  $z$  при  $T_{end} = 243$  К,  $p_{end} = 1$  атм. Согласно графику рис. 3 эта точка находится вне области F–S, но внутри области бинодали, и исходная смесь делится на две фазы: газ и жидкость. Твердая фаза при этом не выделяется из раствора.

Из результатов расчета, представленных в табл. 2 (при  $T_{end} = 243$  К), следует также, что практически весь фенантрен находится в составе жидкости (плотная фаза), а его доля в газообразном  $CO_2$  стремится к нулю.

Следующие характерные примеры флеш-расчетов приводим в табл. 2 ( $T_{end} = 331.8$  и  $415.3$  К). Линия 2 на рис. 3 заканчивается при  $T_{end} = 307$  К. Эта точка находится внутри области F–S, где выделяется твердая фаза.

Если сравнить результаты расчетов, представленные в табл. 2 при  $T_{end} = 243$  и  $331.8$  К, то можно понять, почему повышение конечной температу-

ры привело к образованию фенантрена в виде твердой фазы, в то время как при более низкой температуре выделения твердого фенантрена не наблюдалось. Дело в том, что весь этанол при более высокой температуре находится в составе газовой фазы, в которой растворимость фенантрена ничтожно мала. А вот при более низкой температуре, чем 331.8 К, этанол остается в виде жидкости, в которой фенантрен хорошо растворяется.

Конечное состояние, получаемое при расширении сверхкритической смеси до более высокой температуры (линия 4 на рис. 3) приводит к результатам, представленным в табл. 2 ( $T_{\text{end}} = 415.3$  К).

Здесь нужно отметить, что с повышением конечной температуры доля фенантрена, выпадающего в виде твердой фазы, уменьшается, что связано с его интенсивным переходом в газовую фазу вследствие его высокой растворимости в ней при этих условиях. Дальнейшее повышение температуры приводит к дальнейшему уменьшению количества выделившегося твердого осадка. И при конечных температурах, соответствующих линиям 5 и 6 (рис. 3), твердая фаза уже не образуется.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marr R., Gamse T. // Chem. Eng. Proc. 2000. V. 39. P. 19.
2. Jung J., Perrut M. // J. Supercritical Fluids. 2001. V. 20. P. 179.
3. Cooper A.I. // Mater. J. Chem. 2000. V. 10. P. 207.
4. Cote L.J., Teja A.S., Wilkinson A.P., Zhang Z.J. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 2410.
5. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4901.
6. Zellers E.T. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 4191.
7. Banchemo M., Ferri A., Manna L., Sicardi S. // Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 243. P. 107.
8. Руд Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. 3-е издание, переработанное и дополненное. Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1982.
9. Sandler S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1999.
10. Ермакова А., Сажина О.В., Аникеев В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 88.
11. Ермакова А., Аникеев В.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2158.
12. Yermakova A., Anikeev V.I. // Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. P. 3199.
13. Yermakova A., Golovisin A.V., Anikeev V.I. // Russian J. Physical Chemistry. 2004. V. 78. № 11. P. 1955.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 537.311:541.182.71

**ИМПЕДАНС РАСТВОРОВ МИЦЕЛЛ АОТ/ВОДА В ГЕКСАНЕ**

© 2007 г. Г. Ф. Новиков, Д. Н. Войлов, М. А. Осипова, И. А. Чернов

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики*

*Черноголовка Московской области*

*E-mail: voilov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 04.10.2006 г.

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии изучены электрические свойства растворов обратных мицелл АОТ/вода в гексане. На основании анализа частотных зависимостей комплексного электрического модуля выделена область частот, в которой наблюдалась сквозная проводимость, и исключена область электродных эффектов; при частотах  $f \sim 10^4$  Гц зависимости плотности тока сквозной проводимости от напряженности поля с ростом объемной доли мицелл в растворе изменялись от линейных (закон Ома) до квадратичных (закон Мотта), что свидетельствовало о нарастании эффекта ограничения тока пространственным зарядом. Оценены верхний и нижний пределы дрейфовой подвижности носителей  $\mu$ , ответственных за сквозную проводимость. Получена оценка  $0.1 < \mu < 0.3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , близкая к подвижности электронов в гексане, что позволило связать природу носителя тока со свободным электроном; энергия активации процесса рождения электронов  $E_a \approx 0.41$  эВ. На основании оценки времени жизни электрона до захвата акцепторами и литературных данных о константах скорости таких реакций сделан вывод, что мицеллы способны поглощать акцепторные примеси из растворителя, обеспечивая его дополнительную очистку.

Исследованию мицеллярных систем в последнее десятилетие уделяется большое внимание. Это обусловлено заманчивой перспективой применения их в разных областях науки и техники [1], в частности, в технологии формирования наноразмерных полупроводниковых структур (см., например, [2]), для интенсификации нефтеотдачи пластов [3], для фотолитического восстановления воды и др. Один из центральных вопросов в таких исследованиях – выяснение механизма обмена содержимым “микрореакторов” (мицелл) при протекании химических реакций. Предполагалось, что существенный вклад в решение этой проблемы могут дать электрические методы [4]. Были выделены два механизма, которые, как предполагается, реализуются в двух различных областях температуры и концентраций мицелл в растворе.

При высоких температурах и высоких объемных долях мицелл эффективными должны быть процессы, в которых участвуют не единичные мицеллы, а целые кластеры, что проявляется как перколяция в измерениях проводимости [5–13]. В области низких температур и низких объемных долей мицелл, напротив, предполагается, что в обменных процессах участвуют короткоживущие димеры, а проводимость осуществляется благодаря транспорту положительно и отрицательно заряженных мицелл, образовавшихся в результате развала этих димеров, обусловленного тепловыми флуктуациями [14–18]. Однако в исследованиях растворов низкой концентрации детально не анализировались частные зависимости проводи-

мости, что оставило открытым вопрос о соотношении вкладов в измеряемые величины сквозной электрической проводимости и электрической дипольной релаксации, а, следовательно, и вопрос о природе носителя тока.

В данной работе предпринята попытка исследовать низкоконцентрированные растворы обратных мицелл АОТ/вода/гексан в диапазоне частот  $10^{-1}$ – $10^5$  Гц. Для разделения вкладов сквозной электрической проводимости и электрической дипольной релаксации в измеряемые потери применен анализ свойств комплексного электрического модуля.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Измерения импеданса проводили на приборе “Broadband dielectric spectrometer – concept eight” фирмы Novocontrol, с криостатной системой Quatro. Использовали ячейку типа “сэндвич”, состоящую из двух позолоченных медных электродов диаметром 20 мм, расстояние между которыми задавалось кварцевыми сепараторами толщиной 50 мкм (в контрольных экспериментах – 200 мкм). Стабилизацию температуры при измерениях проводили с точностью до 0.02 К.

Для того чтобы получить воспроизводимые результаты измерений растворы готовили следующим образом: 2-бис(этилгексил)сульфосукцинат натрия фирмы Fluka неоднократно просушивали с целью обезвоживания в вакуумной установке с азотной ловушкой. После каждого просушивания

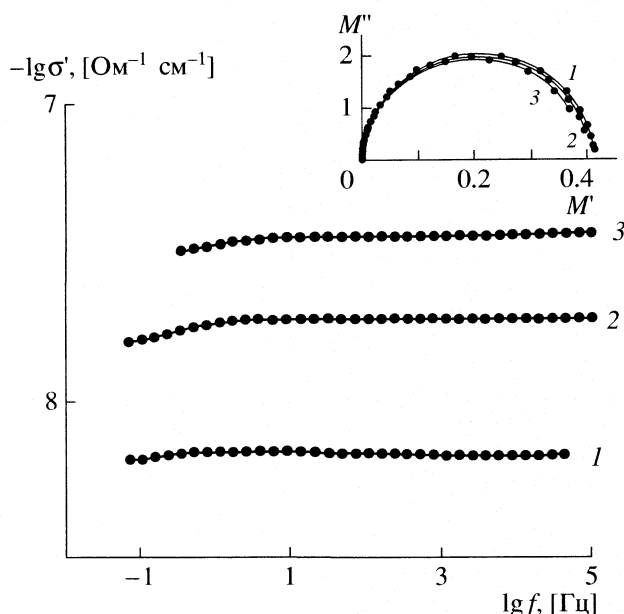


Рис. 1. Зависимости удельной электрической проводимости  $\sigma'$  от частоты приложенного внешнего электрического поля  $f$  при различных величинах потенциала на электродах: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1 В; на врезке – диаграммы  $M''(M')$  для кривых 1–3.

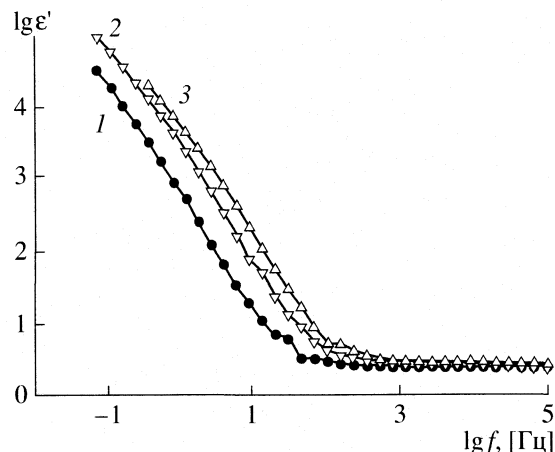


Рис. 2. Зависимости формально вычисленной действительной части диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля при 22°C и различных величинах потенциала  $V$  на электродах: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Электродные эффекты.** На рис. 1 для примера показаны зависимости действительной части удельной электропроводности ( $\sigma'$ ) от частоты электрического поля ( $f$ ) при разных напряжениях ( $V$ ) на электродах ячейки. Можно видеть, что при  $f > 10$  Гц величина  $\sigma'$  в пределах погрешности эксперимента не зависит от частоты, а в области частот  $f < 1$  Гц заметно уменьшается с уменьшением частоты. При увеличении напряженности электрического поля значение  $\sigma'$  существенно увеличивалось во всей исследованной области частот (ср. кривые 1–3 на рис. 1).

Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от частоты поля для  $V = 0.1, 0.5, 0.9$  В показана на рис. 2. Видно, что при  $f > 10^3$  Гц проницаемость не зависит от частоты и напряженности поля. В области частот  $f = 10^{-1}$ – $10^2$  Гц электрическая емкость значительно увеличивается с уменьшением частоты, так что формально вычисленная проницаемость достигает при низких частотах величины  $10^5$ . При увеличении напряженности поля на порядок емкость возрастает в  $\sim 5$  раз. Известно [20], что такое поведение электропроводности и проницаемости в области частот электрического поля  $f < 10$  Гц обусловлено так называемыми электродными эффектами.

**Сквозная проводимость.** Наблюдаемая независимость удельной проводимости от частоты электрического поля в диапазоне от 10 до  $10^5$  Гц позволяет предположить, что в этой области действительная часть проводимости  $\sigma'$  представляет собой сквозную проводимость. Такому предположению соответствует также анализ свойств комплексного электрического модуля

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + iM'',$$

соль взвешивали. Просушивание продолжали до момента, когда масса оставалась постоянной. Гексан очищали пропусканием через фильтр, затем измеряли спектр поглощения, на основании чего делали выводы о чистоте вещества. Использовали дистиллированную воду.

Исследовали растворы с разными соотношениями концентраций  $w = [AOT]/[H_2O]$  и  $\phi = (V(AOT) + V(H_2O))/V_0$ , где квадратными скобками обозначаются концентрации АОТ и воды,  $V(H_2O)$  – объем воды,  $V(AOT)$  – объем АОТ,  $V_0$  – объем раствора. Основные измерения проводили на растворах мицелл, полученных при значениях  $w = 1.7, 5, 10$  и  $\phi$  от 0.027 до 0.093. Согласно эмпирической формуле [19], диаметр водного пула равен:

$$D_p = 0.36w + 0.9. \quad (1)$$

Откуда, например, для  $w = 1.7$  получаем  $D_p = 1.5 \times 10^{-7}$  см.

Длина молекулы АОТ [19] составляет  $L \approx 0.9 \times 10^{-7}$  см и, таким образом, при диаметре водного пула  $D_p = 1.5 \times 10^{-7}$  см гидродинамический диаметр мицеллы  $D_m = 3.5 \times 10^{-7}$  см. И, следовательно, среднее расстояние между мицеллами в исследуемых растворах варьировалось в пределах от  $1.35 \times 10^{-6}$  см ( $w = 10$ ) до  $0.76 \times 10^{-6}$  см ( $w = 1.7$ ).

Измерения импеданса начинали сразу после приготовления растворов. Исследуемые растворы имели достаточно высокую электропроводность, необходимую для надежных измерений.

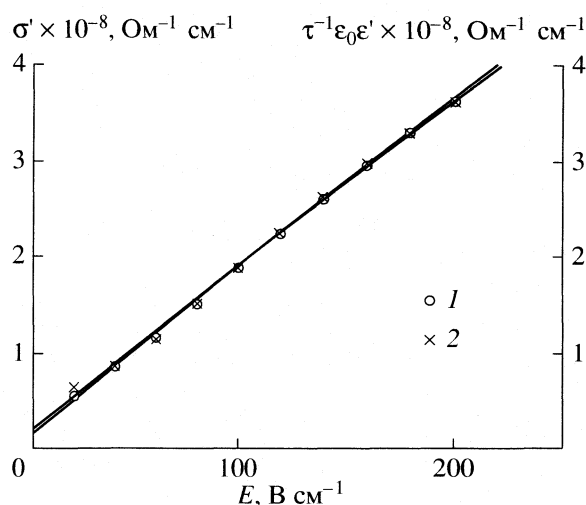


Рис. 3. Зависимости удельной проводимости (1) и времени релаксации  $\tau^{-1}\epsilon_0\epsilon'$  (2) от напряженности внешнего электрического поля при 22°C.

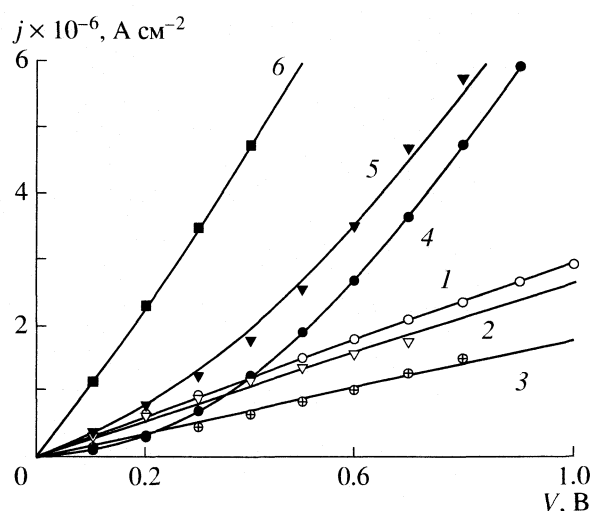


Рис. 4. Зависимости плотности тока от напряжения на электродах ячейки при  $f = 10^3$  Гц и разных объемных долях (φ) воды и АОТ: 1 – 0.027, 2 – 0.029 (измерено лишь до 0.7 В), 3 – 0.055, 4 – 0.082, 5 – 0.087, 6 – 0.093.

где  $\epsilon^*$  – комплексная диэлектрическая проницаемость,  $M'$  и  $M''$  – действительная и мнимая компоненты комплексного электрического модуля:

$$M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2), \quad (2)$$

$$M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2). \quad (3)$$

Когда модуль  $M^*$  полностью обусловлен проводимостью, он связан со временем релаксации проводимости (или максвелловским временем релаксации) выражением:

$$M^*(i\omega, T) = M_0 \left( \frac{i\omega\tau_m(T)}{1 + i\omega\tau_m(T)} \right), \quad (4)$$

где  $\tau_m = \epsilon_0\epsilon / \sigma_0$ ,  $\sigma_0$  – проводимость на постоянном токе,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м и  $M_0 = \epsilon^{-1}$ . В (4) величина  $M^*$  инвариантна относительно  $\omega = 2\pi f$  и  $\tau_m$  (или  $\sigma_0$ ), и компоненты  $M'$  и  $M''$  подчиняются уравнению

$$[M''(\omega, T)]^2 + \left[ M'(\omega, T) - \frac{1}{2}M_0(T) \right]^2 = \left[ \frac{1}{2}M_0(T) \right]^2. \quad (5)$$

Из (5) можно видеть, что на комплексной плоскости зависимость  $M''$  от  $M'$  будет представлять собой полуокружность с радиусом, равным  $M_0/2$  и центром на оси  $M'$  при условии, что значения  $\omega$  и  $T$  выбраны такими, что нет другого процесса, который бы давал вклад в  $\epsilon^*(i\omega, T)$ , кроме проводимости.

На вставке на рис. 1 показаны диаграммы  $M''(M')$  для кривых 1–3. Видно, что данные удовлетворительно укладываются на полуокружности с центра-

ми на оси  $M'$ . Сплошные кривые во вставке – результат приближения уравнением окружности с помощью метода наименьших квадратов. Этот результат – веское свидетельство в пользу того, что в области высоких частот  $f > 10^3$  Гц наблюдается сквозная проводимость. Ее величина не зависит от частоты, и она пропорциональна обратному времени релаксации, определенному из диаграмм для комплексного электрического модуля.

*Максвелловское время релаксации.* Единственное время релаксации, характеризующее сквозную проводимость, может быть определено по положению максимума на диаграммах  $M''(M')$ , которому отвечает условие:

$$\omega\tau_m = 1. \quad (6)$$

Как можно видеть из вставки на рис. 1, положение максимума диаграммы меняется при изменении напряженности внешнего электрического поля. Измеренная зависимость  $\sigma'(E)$  и вычисленная на основании соотношения (6), для частот  $f > 10^3$  Гц показана на рис. 3. Как можно видеть, обе зависимости практически совпадают. Проводимость линейно возрастает в ~6 раз при изменении поля от 20 до 200 В см<sup>-1</sup>. На рис. 4 показаны зависимости плотности тока от напряжения на электродах ячейки при разных объемных долях φ. Видно, что с ростом φ при одинаковых  $w$  (ср., например, кривые 1, 3, 4 для  $w = 1.7$ ) зависимости из линейных переходят в нелинейные, близкие к параболе.

*Температурная зависимость проводимости.* Зависимость проводимости от температуры представлена на рис. 5. Можно видеть, что в аррениусовских координатах эта зависимость прямолинейна. Вычисленная по наклону кривой энергия активации оказалась  $E_a = 0.6$  эВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вероятно, линейная зависимость удельной электропроводности от поля (рис. 3) обусловлена ограничением тока пространственным зарядом. В пользу такого предположения свидетельствует следующее. Заряд на геометрической емкости ячейки при эффективном напряжении на электродах  $\bar{V} = 1$  В синусоидального тока частоты  $f = 10^4$  Гц и  $\epsilon' = 2.4$  может быть оценен как

$$Q = \frac{\epsilon' \epsilon_0 S}{d} \bar{V} \approx 8.5 \times 10^{-11} \text{ Кл}, \quad (7)$$

а заряд, переносимый за половину периода среднего электрического поля частоты  $f = 10^4$  Гц для образцов с большим значением  $\phi$  (см. рис. 1 и рис. 3, кривая 5), равен

$$q = jS\Delta t = \sigma' \bar{V} S \frac{1}{2f} \approx 8 \times 10^{-10} \text{ Кл}, \quad (8)$$

т.е., оказывается, что  $q \gg Q$ . В данных условиях поле, в котором двигаются заряды, зависит от координат. Вероятно, указанное обстоятельство и обуславливает параболическую зависимость плотности тока от напряжения на электродах у образцов с большим значением  $\phi$ , аналогично тому, как это происходит при ограничении тока пространственным зарядом в случае контактов металл/полупроводник. Согласно [21], вследствие влияния объемного заряда такие контакты не подчиняются закону Ома, и плотность тока растет быстрее, чем приложенное напряжение.

Действительно, плотность тока определяется суммой дрейфового и диффузионного членов:

$$j = -en\mu \frac{d\phi}{dx} + \mu kT \frac{dn}{dx}, \quad (9)$$

где  $\phi$  – потенциал электрического поля:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon'}(n - n_0), \quad (10)$$

$n = n(x)$  – концентрация зарядов,  $n_0$  – равновесная концентрация зарядов,  $e$  – заряд электрона. Исключая из (9) и (10) концентрацию зарядов  $n$ , получим для  $E(x)$  нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2E}{dx^2} + \frac{e}{kT} E \frac{dE}{dx} - \frac{4\pi\sigma' e}{\epsilon\mu kT} E + \frac{4\pi j e}{\epsilon\mu kT} = 0. \quad (11)$$

Рассмотрение существенно упрощается, если в (11) пренебречь током диффузии (который приводит к первому слагаемому) по сравнению с током дрейфа. Тогда уравнение переходит в уравнение первого порядка, и его решение можно получить в аналитической форме. Условие, при котором можно пренебречь током диффузии, можно оце-

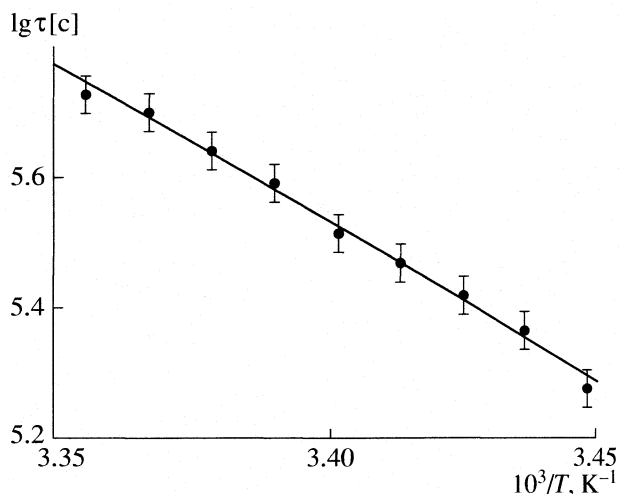


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от температуры,  $V = 1$  В,  $f = 10^5$  Гц.

нить следующим образом. Интегрируя почленно уравнение (11) один раз, мы получим

$$\frac{dE}{dx} - \frac{e}{2kT} E^2 - \dots = \text{const.}$$

Для грубой оценки порядка величины можно положить

$$dE/dx = \bar{E}/d, \quad E^2 = \bar{E}^2,$$

где  $\bar{E} = V/d$  – среднее значение поля.

Диффузией можно пренебречь при условии

$$\left| \frac{dE}{dx} \right| = \left| \frac{e}{kT} E^2 \right|,$$

и

$$V = \bar{E}d \gg kT/e.$$

В результате получим соотношение для плотности тока

$$j = K\tau_m\sigma'\mu U^2/d^3, \quad (12)$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от граничных условий решения.

Условием, при котором закон Ома переходит в квадратичный закон Мотта, является равенство [21]

$$t_{\text{пр}} = \tau_m, \quad (13)$$

где  $t_{\text{пр}} = d^2/\mu V$  – время пролета носителя заряда между электродами.

Если принять изложенную модель, то кажущееся противоречие, содержащееся в данных рис. 4, легко снимается. Действительно, немонотонное изменение плотности тока при низких напряжениях на электродах при переходе к образцам с большим значением  $\phi$  естественно связать с уси-

лением ограничения тока пространственным зарядом. Зависимости плотности тока от напряжения удовлетворяют закону Ома лишь при низких величинах  $\phi$ . Предположение о наблюдении пролета носителей тока при таких  $\phi$  (рис. 4) подтверждается также результатами контрольных экспериментов с увеличенным зазором между электродами.

Представляет интерес определить природу носителя тока (ион или электрон?), определяющего электропроводность. Как уже отмечалось, отклонение от закона Ома у плотности тока делается заметным при таких напряжениях, при которых пролетное время близко к максвелловскому времени релаксации. И, следовательно, можно ожидать, что при максимальном напряжении на электродах ячейки для образца с наименьшим значением  $\phi$  (кривая 1 на рис. 4) соблюдается соотношение (13). Отсюда легко получить оценку сверху подвижности носителя тока, обуславливающего электропроводность:

$$\mu < d^2/\tau_m \bar{V} = 0.28 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Оценку снизу можно получить, исходя из величины удельной электропроводности  $\sigma = \mu ne$  и концентрации зарядов, измеренных в образцах с наименьшим значением  $\phi$  (кривая 1 на рис. 4), когда вытягиваемый заряд мало отличается от заряда на геометрической емкости ячейки (т.е. в предположении, что нет гибели зарядов в объеме образца). Исходя из значения заряда, рассчитанного по формуле (8), получаем концентрацию  $n = 1.8 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , и для подвижности будем иметь оценку снизу:  $\mu \geq 0.1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Полученная оценка величины дрейфовой подвижности носителя тока  $0.1 \leq \mu \leq 0.28 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  оказалась весьма близкой к дрейфовой подвижности электрона в гексане, которая по данным радиационной химии составляет  $\mu \approx 0.093 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [22]. По-видимому, этот факт свидетельствует в пользу того, что электропроводность растворов обратных мицелл АОТ/вода/гексан обуславливается электронами, а не ионами, подвижность которых, по крайней мере, на два порядка величины меньше электронной. Это подтверждается и уменьшением проводимости при увеличении расстояния между электродами.

Отметим, что наблюдение пролета электронов между электродами ячейки позволяет оценить концентрацию примесей акцепторов электрона в наших образцах, исходя из известных величин констант скорости захвата электрона на типичные примеси. Действительно, в этом случае время жизни электрона до захвата должно быть заметно больше времени пролета:  $(kA)^{-1} > t_{\text{пр}}$ . Подставляя в это выражение типичную величину константы скорости захвата электрона на акцепторные молекулы в гексане  $k = 1.6 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [23,

24] и используя величину  $t_{\text{пр}} = 0.9 \times 10^{-4} \text{ с}$ , получим оценку  $A > 0.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Столь малая величина представляется неожиданной. Такая концентрация примесей может быть достигнута лишь при специальной очистке гексана (например, при вакуумной перегонке над натриевым зеркалом), что в данной работе не предпринималось. В связи с этим наиболее естественным объяснением указанного факта может быть лишь признание, что в растворах обратных мицелл АОТ/вода/гексан имеет место процесс дополнительной очистки растворителя от примесей благодаря их поглощению мицеллами (в нашем случае – акцепторные примеси, которыми могут служить ароматические молекулы типа бифенила, антрацена и др.).

В заключение заметим, что хотя стационарная концентрация участвующих в проводимости электронов ( $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) значительно меньше концентрации мицелл ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), нетрудно показать, используя известные литературные данные по радиационным выходам, что они не могут создаваться внешним воздействием, например, действием космического излучения. По-видимому, рождение электронов происходит в результате распада короткоживущих димеров, приводящего к образованию положительно заряженной мицеллы, нейтральной мицеллы и электрона.

Естественно, энергия активации такого процесса рождения меньше полученной выше энергии активации проводимости на величину энергии активации подвижности электронов в гексане, которая согласно [24] составляет 0.19 эВ. Результирующая величина  $E_a \approx 0.41 \text{ эВ}$  не противоречит данным авторов [4], хотя сделанное ими предположение о том, что носителями тока являются образующиеся в результате распада короткоживущих димеров положительно и отрицательно заряженные мицеллы, не согласуется с нашими результатами. С другой стороны, полученные данные согласуются с выводами авторов [25–27], показавшими, что при  $w < 5-8$  вода в обратных мицеллах является высокоструктурированной благодаря образованию сольватной оболочки и не принимает участие в захвате электрона.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Разумову за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена в соответствии с Программой РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levy B. // J. Electroceramics. 1997. V. 1. № 3. P. 239.
2. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // ЖНиПФ. 2000. Т. 45. № 2. С. 20.
3. Синева А.В., Смородин В.Е. // Коллоидн. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 114.

4. *Bordi F., Cametti C.* // *Colloid. Polym. Sci.* 1998. V. 276. P. 1044.
5. *Boned C., Peyrelasse J., Saidi Z.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 47. P. 468.
6. *Moha-Ouchane M., Peyrelasse J., Boned C.* // *Phys. Rev. A.* 1987. V. 35. P. 3027.
7. *Peyrelasse J., Moha-Ouchane M.* // *Ibid.* 1988. V. 38. P. 904.
8. *Mahn Won Kim, Huang J.S.* // *Ibid.* 1986. V. 34. P. 719.
9. *Cametti C., Codastefano P., Tartaglia P. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 1461.
10. *Cametti C., Codastefano P., Di Biasio A. et al.* // *Phys. Rev. A.* 1989. V. 40. P. 1962.
11. *Bhattacharya S., Stokes J.P., Kim M.W., Huang J.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 1884.
12. *Feldman Y., Kozlovich N., Alexandrov Y. et al.* // *Phys. Rev. E.* 1996. V. 54. P. 5420.
13. *Feldman Y., Kozlovich N., Ido Nir, Nissim Garti* // *Ibid.* 1995. V. 51. P. 478.
14. *Eicke H.F., Borcovec M., Das-Gupta B.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 314.
15. *Hall D.* // *Ibid.* 1996. V. 100. P. 15599.
16. *Halle B.* // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1990. V. 82. P. 211.
17. *Kallay N., Chittofrati A.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 4755.
18. *Molski A., Dutkiewicz E.* // *Colloid. Polym. Sci.* 1993. V. 271. P. 1177.
19. *Fletcher P.D.I., Howe A.M., Robinson B.H.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1987. V. 83. P. 985.
20. *Cirkel P.A.* // *Physica A.* 1997. V. 235. P. 269.
21. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 672.
22. *Excess electrons in dielectric media* / Ed. C. Ferradi, J.-P. Jay-Gerin. Boston; L.: CRC Press, 1991.
23. *Beck G., Thomas J.K.* // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 57. P. 3649.
24. *Allen A.O., Holroyd R.A.* // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. P. 796.
25. *Gauduel Y., Pommeret J., Yamada N. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 4974.
26. *Pileni M.P., Hickel B., Ferradini C., Paucheault J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 92. P. 308.
27. *Wong M., Gratzel M., Thomas J.K.* // *Ibid.* 1975. V. 30. P. 329.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**РАСЧЕТ СВОЙСТВ ЭТАНОЛА И МЕТАНОЛА, АДСОРБИРОВАННЫХ  
В ПОРЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА  
ПЛОТНОСТИ**

© 2007 г. Д. А. Фирсов, А. М. Толмачев, В. В. Фролов, Е. Н. Егоров

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

E-mail: denis@lcc.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.02.2006 г.

С использованием метода функционала плотности проведены квантово-химические расчеты изменения энергетических и структурных характеристик молекул метанола и этанола при их адсорбции в модельных щелевидных порах активного угля. Сделан вывод, что изменение этих характеристик (длины связей, углы, заряды на атомах, частоты гармонических колебаний) служит дополнительным подтверждением термодинамической модели Толмачёва, рассматривающей адсорбцию как квазихимическую реакцию присоединения молекул адсорбата к адсорбционным центрам адсорбента.

Показано, что наиболее энергетически выгодно такое расположение молекул спиртов, при котором связи С–О и С–С приблизительно параллельны стенкам поры, а атом водорода направлен к ближней стенке поры; при адсорбции двух молекул спиртов они также расположены параллельно стенкам поры с образованием водородной связи.

В работе [1] квантово-химическим методом нами исследована адсорбция бензола в модельных порах активированного угля. В настоящей работе аналогичные расчеты проведены для молекул метанола и этанола, адсорбированных в щелевидных модельных порах активированного угля.

Для расчетов был выбран метод функционала плотности (DFT) – один из наиболее эффективных методов, позволяющих рассчитывать структурные и энергетические свойства относительно больших систем. Проведенный нами анализ показал, что для конденсированных систем, содержащих ароматические молекулы, одним из наиболее качественных функционалов является функционал PBE0 [2]. Потенциал в этом методе представляет собой комбинацию 75% потенциала PBE [3] и 25% точного хартри-фоковского обменного потенциала, что позволяет более полно учитывать электронные корреляции в системе. В [4] показано, что результаты данного подхода сравнимы с полученными в расчетах по теории возмущений в варианте Меллера–Плессета четвертого порядка. Кроме того, он дает существенно лучшее согласие полных теоретических электронных плотностей по сравнению с исходным потенциалом PBE.

Угольная пора в соответствии с данными [5, 6] моделировалась в виде щели, стенки которой образованы молекулами коронена. Мы рассматривали две модели, соответствующие “выжиганию” одного и двух графитовых слоев в угольной поре. Таким образом, расстояние между плоскостями молекул коронена было равно соответственно

двух- и трехкратному расстоянию между слоями в графите: 0.67 (однослойная модель) и 1.005 нм (два слоя адсорбата). Выбор в качестве стенки поры молекулы коронена обеспечивает, с одной стороны, учет возможных взаимодействий молекул адсорбата с большим числом атомов стенок поры, а с другой стороны, – приемлемое время счета. Возникающие при этом краевые эффекты, по-видимому, малы, поскольку электронные плотности на краевых и центральных атомах углерода молекулы коронена различаются незначительно. Для более детального анализа этих эффектов необходимо проведение дополнительных

**Таблица 1.** Длины связей (Å), валентные углы (град) и малликовские заряды ( $q$ ) на атомах молекулы этанола в газовой фазе (I) и при адсорбции в узкой поре активированного угля (II)

Параметр	I	II
C–O	1.409	1.408 Å
C–H(CH <sub>3</sub> )	1.102	1.101 Å
O–H	0.966	0.968 Å
C–O–H	107.123	107.410
H(CH <sub>2</sub> )–C–O	112.843	112.885
H(CH <sub>3</sub> )–C–H	107.839	107.877
$q(C)$	–0.245	–0.281
$q(O)$	–0.618	–0.638
$q(H(CH_3))$	0.150	0.150
$q(H(OH))$	0.406	0.414

расчетов с углеродными стенками большей площади.

Для расчетов была использована программа PC GAMESS [7], представляющая собой вариант пакета GAMESS [8]. Стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии систем были найдены с использованием метода функционала плотности в варианте PBE0 с базисом 6-311G\*.

Мы проводили оптимизацию геометрии без наложения ограничений по симметрии, фиксируя однако взаимное расположение молекул коронена. Во всех случаях были найдены геометрические конфигурации, соответствующие минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Как и в случае бензола, мы задавали различные исходные положения одной или двух молекул спиртов, однако во всех случаях находили для каждой системы одно и то же равновесное расположение, соответствующее минимуму энергии.

Как видно из табл. 1 и 2, изменения в молекулах спиртов распределения зарядов на атомах и структурных характеристиках заметнее всего выражены для наиболее подвижных групп С–О–Н. При этом частота гармонических колебаний для связи О–Н уменьшается в адсорбированном состоянии на  $32 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, квантово-химические расчеты качественно подтверждают квази-химическую модель адсорбции Толмачева и позволяют получать энергетические и структурные характеристики молекул в адсорбционных комплексах адсорбат–адсорбент.

Интересно провести сравнительный анализ изменения энергий адсорбции одной и двух молекул бензола [1] и спиртов в узкой (комплексы 1–1б, 1–1м, 1–1э) и широкой (комплексы 2–1б, 2–2б, 2–1м, 2–1э, 2–2м, 2–2э) порах. Если для плоской молекулы бензола в узкой поре (0.67 нм) энергии отталкивания от стенок поры еще заметно не проявляются, и энергии адсорбции убывают при переходе к широкой (1.005 нм) поре от 89.72 (1–1б) до 80.34 кДж/моль (2–1б), то в случае молекул спиртов энергии адсорбции в узкой поре (комплексы 1–1м и 1–1э – соответственно 6.66 и 10.52 кДж/моль) меньше, чем в широкой (8.52 и 12.07 кДж/моль для 2–1м и 2–1э). Это связано, по-видимому, с тем, что для неплоских (в отличие от бензола) молекул спиртов в узкой поре заметно проявляются эффекты отталкивания от стенок поры.

Действительно, в соответствии с классическими представлениями, энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры ( $\epsilon$ ) быстро убывает с увеличением расстояния (если в первом слое энергия равна  $\epsilon$ , то во втором –  $0.12\epsilon$ , а в третьем –  $0.04\epsilon$ ). С другой стороны, сужение поры приводит ко все более заметному проявлению эффектов отталкивания и соответственно к резкому снижению суммарной энергии взаимодействия, что в конечном счете приводит к недоступности

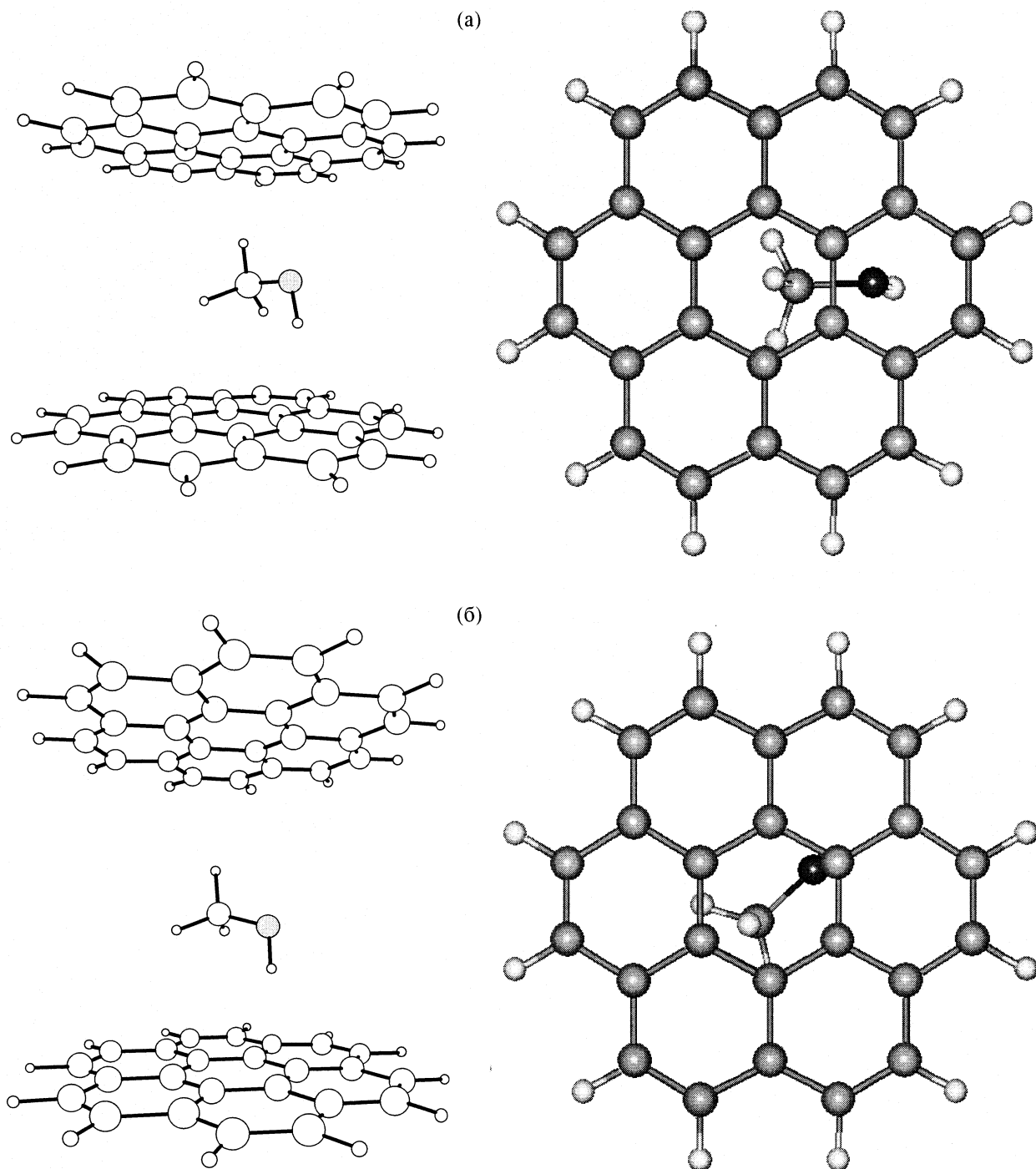
**Таблица 2.** Длины связей (Å), валентные углы (град) и малликовские заряды ( $q$ ) на атомах молекулы метанола в газовой фазе (I) и при адсорбции в узкой поре активированного угля (II)

Параметр	I	II
С–О	1.409	1.408
С–Н	1.101	1.100
О–Н	0.965	0.966
С–О–Н	107.107	107.410
Н(СН <sub>3</sub> )–С–О	112.885	112.885
Н–С–Н	107.877	107.877
$q(\text{C})$	–0.276	–0.281
$q(\text{O})$	–0.620	–0.638
$q(\text{H}(\text{СН}_3))$	0.152	0.150
$q(\text{H}(\text{OH}))$	0.407	0.414

поры для молекул адсорбата (молекулярно-ситовой эффект).

Таким образом, абсолютные значения энергии адсорбции как функции ширины щели проходят через максимум, резко уменьшаясь при увеличении и особенно при уменьшении ширины поры. Выполненные нами расчеты для адсорбции одной молекулы бензола или метанола в поре шириной 1.6 нм показали, что в соответствии с изложенной выше схемой энергии адсорбции немного уменьшаются (до 78.40 кДж/моль для бензола и 8.13 кДж/моль для метанола). Анализ полученных нами данных показывает, что максимальных энергий адсорбции следует ожидать при ширине щели  $\approx 0.5$  нм для бензола и  $\approx 0.8$  нм для спиртов. При этом наблюдается хорошее соответствие полученных нами энергий адсорбции с экспериментальными значениями, которые на разных углях изменяются для бензола от 80 до 60 кДж/моль [9].

При анализе изменения энергий для адсорбции двух молекул адсорбата необходимо учитывать вклад энергий взаимодействия адсорбат–адсорбат и ограниченность площади поверхности поры, моделируемой молекулой коронена. В случае бензола энергия межмолекулярного взаимодействия относительно невелика (5.73 кДж/моль), а ограниченность пространства в модельной поре приводит к тому, что адсорбция двух молекул соответствует адсорбции, близкой к предельной. Это вызывает заметное снижение суммарной энергии адсорбции до 55.83 кДж/моль, наблюдаемое экспериментально при адсорбции, близкой к предельной [10]. В случае спиртов ограничение размеров модельной поры еще не проявляется, а энергии межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородной связи резко увеличивают суммарную энергию адсорбции.

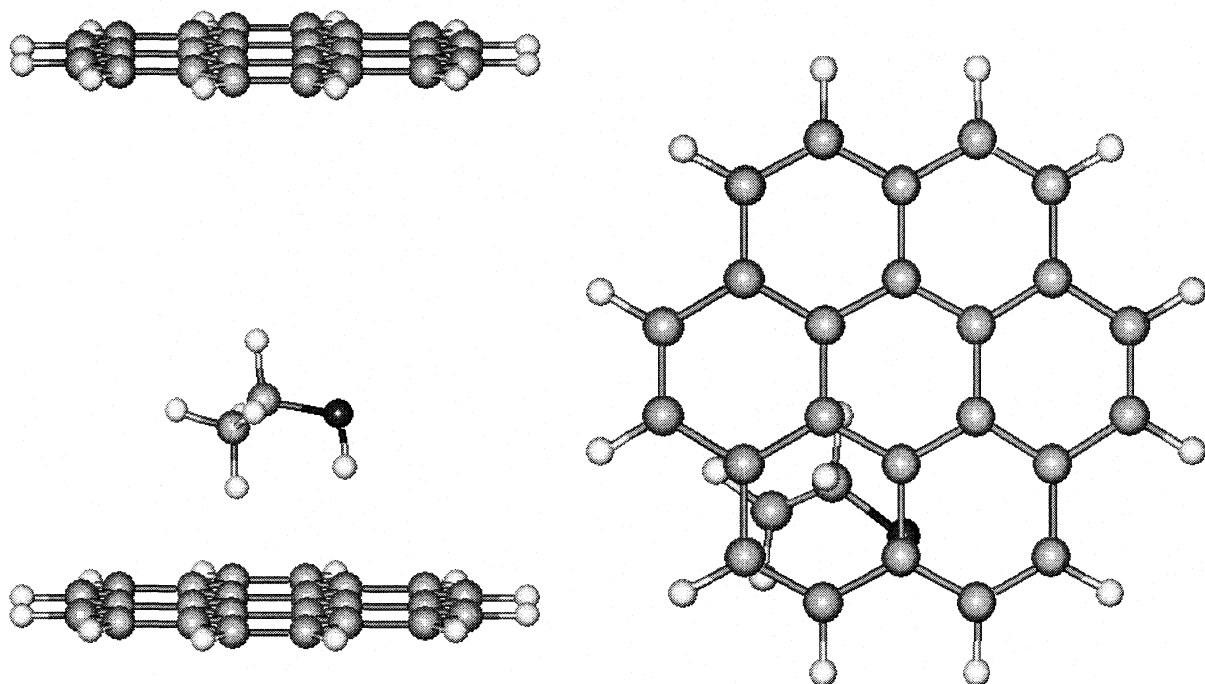


**Рис. 1.** Геометрическая конфигурация молекулярного комплекса двух молекул коронана с расстоянием 6.76 (а) и 10.005 Å (б) и одной молекулы метанола, оптимизированная в приближении DFT-PBE0/6-311G.

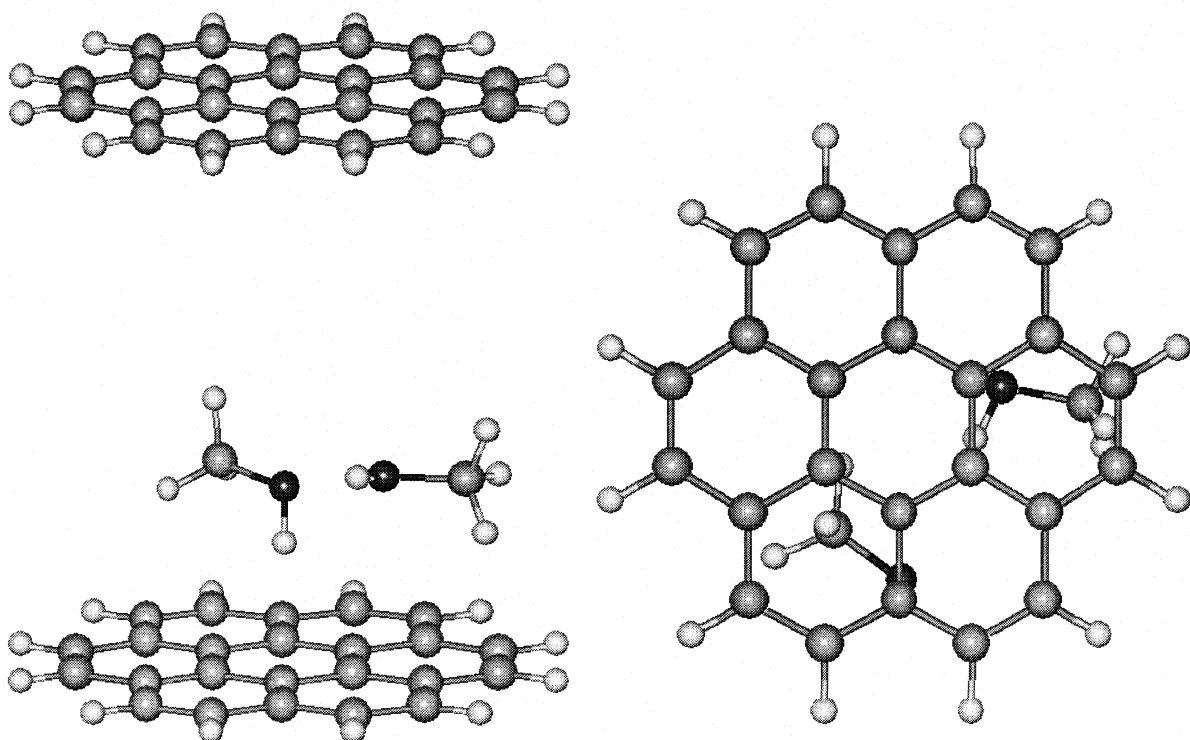
Наши расчеты показали, что длина водородной связи в адсорбированных димерах (по сравнению с димерами в газовой фазе) увеличивается на 0.006 нм, а энергии образования димеров соответственно уменьшаются от 48.28 до 43.14 кДж/моль для метанола и от 45.60 до 40.58 кДж/моль для этанола. В результате суммарные энергии адсорбции двух молекул спиртов (хорошо соответствующие

энергиям адсорбции, наблюдаемым экспериментально) составляют 29.10 кДж/моль для метанола и 29.85 кДж/моль для этанола [9].

Анализ геометрии адсорбционных комплексов показал, что и в одно- и в двухслойной поре молекулы спиртов, независимо от выбора начального положения молекулы, располагаются так, чтобы связь С–О (а для этанола и С–С) была



**Рис. 2.** Геометрическая конфигурация молекулярного комплекса двух молекул коронена с расстоянием 10.005 Å и одной молекулы этанола, оптимизированная в приближении DFT-PBE0/6-311G.



**Рис. 3.** Геометрическая конфигурация молекулярного комплекса двух молекул коронена с расстоянием 10.005 Å и двух молекул метанола, оптимизированная в приближении DFT-PBE0/6-311G.

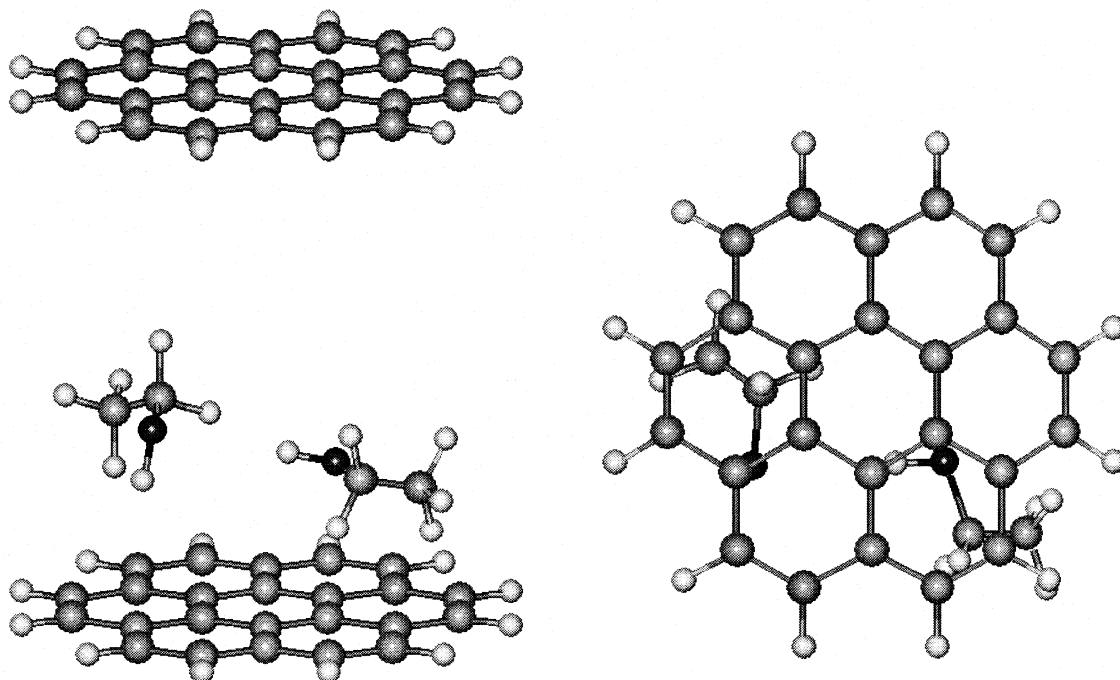


Рис. 4. Геометрическая конфигурация молекулярного комплекса двух молекул коронена с расстоянием 10.005 Å и двух молекул этанола, оптимизированная в приближении DFT-PBE0/6-311G.

приблизительно параллельна стенкам поры, а водород гидроксильной группы был направлен в сторону ближней стенки, причем метильная группа в метаноле располагается под центром ароматических ядер молекулы коронена, а в этаноле несколько смещена от центра, что приводит к изменению угла  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C-H}$  (см. табл. 1). Как и в случае бензола в двухслойной поре молекулы располагаются ближе к одной из стенок поры (см. рис. 1, 2). При адсорбции двух молекул спиртов они (также независимо от начального расположения) располагаются приблизительно параллельно стенкам поры с образованием характерной для спиртов водородной связи (см. рис. 3, 4 и табл. 3).

Таким образом, несмотря на проведение расчетов для модельных пор, они позволяют получать важную информацию о структурно-энерге-

тических характеристиках веществ в адсорбированном состоянии.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32685).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Фирсов Д.А. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 5029.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
4. Avramov P.V., Kudin K.N., Scuseria G.E. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370. P. 597.
5. Дубинин М.М. // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 186.
6. Hirsch P.B. // Proc. Roy. Soc. 1954. V. A226. P. 143.
7. Granovsky A.A. URL <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
9. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Science. N.Y.: Acad. Press, 1975. V. 9. P. 1–70.
10. Фомкин А.А. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993.

Таблица 3. Характеристики димеров спиртов в газовой фазе (I) и в адсорбированном состоянии (II)

Параметры	Метанол		Этанол	
	I	II	I	II
<i>l</i>	2.56	2.62	2.58	2.63
$\alpha$	174	172	174	172
<i>E</i>	27.1	25.4	22.7	20.9

Обозначения: *l* – длина водородной связи Å;  $\alpha$  – угол O–H–O, град; *E* – энергия димера, кДж/моль.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12+539.283

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ  $Gd^{3+}$  В СУЛЬФО- И СУЛЬФОФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ ПО ДАННЫМ ЭПР

© 2007 г. Г. П. Вишневецкая\*, Е. Н. Фролова\*, В. Н. Константинов\*\*, А. Р. Фахрутдинов\*

\*Российская академия наук, Казанский научный центр,

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

\*\*Казанский государственный энергетический университет

E-mail: frolova@mail.knc.ru

Поступила в редакцию 10.08.2006 г.

Обнаружено, что по отношению к ионам  $Gd^{3+}$  универсальные катиониты КУ-2 и КУ-1 частично проявляют селективные свойства: в отличие от изучавшихся ранее ионов переходных групп, ионы гадолиния даже в максимально гидратированных матрицах сульфосмол формируют центры с функциональными  $SO_3^-$ -группами, причем доля этих комплексов растет по мере удаления свободной воды из матрицы ионита. Показано, что спектры ЭПР аквакомплексов гадолиния в гидратированных полимерах аналогичны спектрам в водных растворах. Для закрепленных комплексов выполняется условие сильных кристаллических полей ( $D \gg h\nu$ ) с присутствием аксиальных и ромбических компонент, причем спектры отражают присутствие двух типов комплексов. Для количественного описания спектров систем со спином  $S = 7/2$  проведены расчеты эффективных  $g$ -факторов и величин параметров  $\lambda = E/D$ . Определены времена корреляции вращательного движения аквакомплексов в гидратированных катионитах, которые оказались более длинными (в 1.5–3 раза), чем в водных растворах. Исследование диполь-дипольных взаимодействий между ионами гадолиния позволило оценить локальные концентрации сорбированных ионов, образующиеся в порах больших размеров.

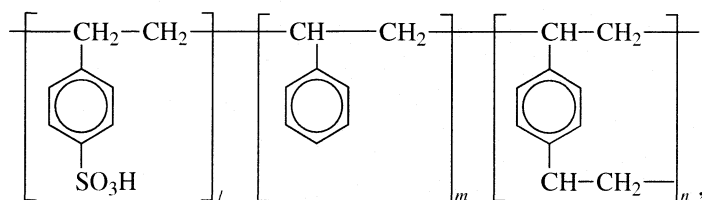
Ионообменные полимеры находят самое широкое применение в практике. Например, для очистки питьевой, промышленных и сточных вод от вредных примесей; в медицине – для очистки крови и для очистки и выделения биологически активных веществ; для разделения и концентрирования цветных и редких металлов; активно используются в качестве гетерогенных катализаторов, а также во многих других областях науки и техники. Все это предопределяет необходимость их всестороннего исследования различными физическими и химическими методами.

Если сорбируются парамагнитные ионы, то для исследования металлсодержащих полимеров наиболее информативным методом является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий избирательно регистрировать все сигналы, отличающиеся параметрами спектров, т.е. выявлять комплексы, имеющие различный состав и структуру, фиксировать их инди-

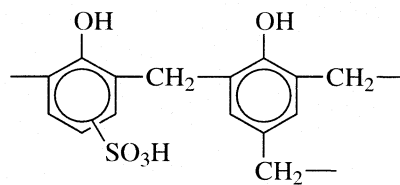
видуальную или кластерную природу и особенности перестройки при внешних воздействиях.

Наиболее “популярным” ионом, используемым для исследования методом ЭПР структуры и подвижности металлокомплексов в ионитах, является ион двухвалентной меди со спином  $S = 1/2$ , поскольку анализ спектров этого иона разработан в деталях. Ионы со спином  $S > 1/2$  в матрицах полиэлектролитов изучены методом ЭПР значительно слабее. Иониты с сорбированным редкоземельным ионом  $Gd^{3+}$  ( $S = 7/2$ ), насколько нам известно, вообще не изучались методом ЭПР.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию спектров ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ , сорбированных из водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  универсальными сульфо- (КУ-2 × 8) и сульфифенол- (КУ-1) содержащими катионитами. Строение элементарных ячеек этих катионитов может быть представлено в следующем виде:



(КУ-2)



(КУ-1)

Универсальные смолы сорбируют ионы металлов в основном по ионообменному механизму без участия координационных взаимодействий с активными группировками. Следует заметить, что в предыдущих наших работах [1–9] и работах других авторов, например [10–16], показано, что в максимально гидратированных универсальных катионитах сигналы ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  аналогичны наблюдаемым в чисто водных растворах. В процессе неполной дегидратации происходит постепенное торможение подвижности аквакомплексов, и лишь при практически полном удалении свободной воды из полимерной матрицы, а также слабосвязанной воды из гидратных оболочек ионов, если таковые имеются, в комплексообразовании принимают участие и фиксированные  $\text{SO}_3^-$ -группировки. В смоле КУ-1 в комплексообразовании могут участвовать также и фенольные гидроксилы [4], но, как правило, лишь в щелочной среде ( $\text{pH} > 6$ ).

При исследовании водных растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  мы обнаружили интересное явление, которое не наблюдалось для аквакомплексов других парамагнитных ионов. А именно: при комнатной температуре в разбавленных водных растворах ( $c < 0.2$  моль/л) наблюдается частично разрешенная тонкая структура спектров ЭПР, характерная для твердых неупорядоченных систем [17]. Это явление было объяснено физической адсорбцией акваионов на поверхности измерительных капилляров. При дальнейшем уменьшении концентрации  $\text{Gd}^{3+}$  ( $c < 0.01$  моль/л) и уменьшении толщины приповерхностного слоя раствора спектр ЭПР усложняется, появляются новые линии, характерные для комплексов с более низкой симметрией, чем акваионы. Эта особенность была объяснена взаимодействием ионов гадолиния не только с кислородами молекул воды, но и кислородами самого стекла (химическая адсорбция) [18].

Можно ожидать, что в сульфосолах (а это одни из самых доступных для практического применения ионитов) ионы гадолиния будут более активно, по сравнению с другими парамагнитными ионами, взаимодействовать с кислородами функциональных  $\text{SO}_3^-$ -групп, что должно привести к повышению селективных свойств сульфокатионитов по отношению к  $\text{Gd}^{3+}$ .

Основная задача данной работы состоит в применении метода ЭПР для выяснения особенностей взаимодействия сорбированных ионов гадолиния с молекулами воды и активными группировками катионитов КУ-2  $\times$  8 и КУ-1 при различном содержании влаги в матрицах полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию ионов гадолиния на катионитах КУ-2 и КУ-1 проводили в статических условиях из водных растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  различных концентраций ( $5 \times 10^{-5}$ – $10^{-1}$  моль/л). Время сорбции составляло 24 ч. Содержание гадолиния в ионитах составило от 0.0015 ммоль/г до 3.1 и 4.1 ммоль/г для КУ-1 и КУ-2  $\times$  8 соответственно.

Указанные иониты исследовались в воздушно-сухом (ВС), максимально набухшем гидратированном (Г) и дегидратированном (ДГ) состояниях. Для получения ВС-образцов ионит после сорбции выдерживался на воздухе до постоянства массы (содержание свободной воды в матрице составляло 10–15%). ДГ образцы получали путем термической обработки ВС-ионитов при 380 К в течение 6 ч, после чего сразу же запаивали в измерительные ампулы. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре JES-3BS-X в X-диапазоне длин волн в области температур от 170 до 440 К.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В максимально гидратированных смолах КУ-2 и КУ-1 при низкой температуре (170 К) и относительно малых степенях сорбции гадолиния наблюдаются идентичные спектры ЭПР, основная линия в которых согласуется со спектром ЭПР водных застеклованных растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  (рис. 1а, б). Заметим, что в ионитах в процессе охлаждения не происходит вымораживания свободной воды, и сульфосола часто используются в качестве удобных матриц для получения низкотемпературных спектров аквакомплексов, характерных для застеклованного состояния [8]. Основная линия, связанная с аквакомплексом, представляет собой огибающую для нескольких переходов, связанных с тонкой структурой спектров ЭПР [19]. Спектр описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

с  $D \ll hv$  и  $D \gg E$ . Здесь  $D$  и  $E$  – параметры тонкой структуры, характеризующие величину и симметрию локальных кристаллических полей на центральном ионе. Симуляция спектра дает величину  $D = 180 \pm 10$  Гс [17, 18].

Помимо интенсивной линии при  $g = 2$ , обязательной аквакомплексам гадолиния, в спектрах ЭПР присутствуют линии в области полей 2300 Гс ( $g_{\text{эф}} = 2.8 \pm 0.05$ ) и 1180 Гс ( $g_{\text{эф}} = 5.55 \pm 0.05$ ), а также слабые сигналы с  $g_{\text{эф}} = 3.6 \pm 0.1$ ;  $g_{\text{эф}} = 4.5 \pm 0.1$ ;  $g_{\text{эф}} = 6.7 \pm 0.1$ . Заметим, что при очень малых степенях сорбции ( $c = 0.0015$  ммоль/г) сигнал ЭПР от аквакомплексов гадолиния даже в гидратированных ионитах практически не наблюдается, а прописываются сигналы с эффективными  $g$ -факторами, указанными выше, и слабый сигнал с  $g_{\text{эф}} =$

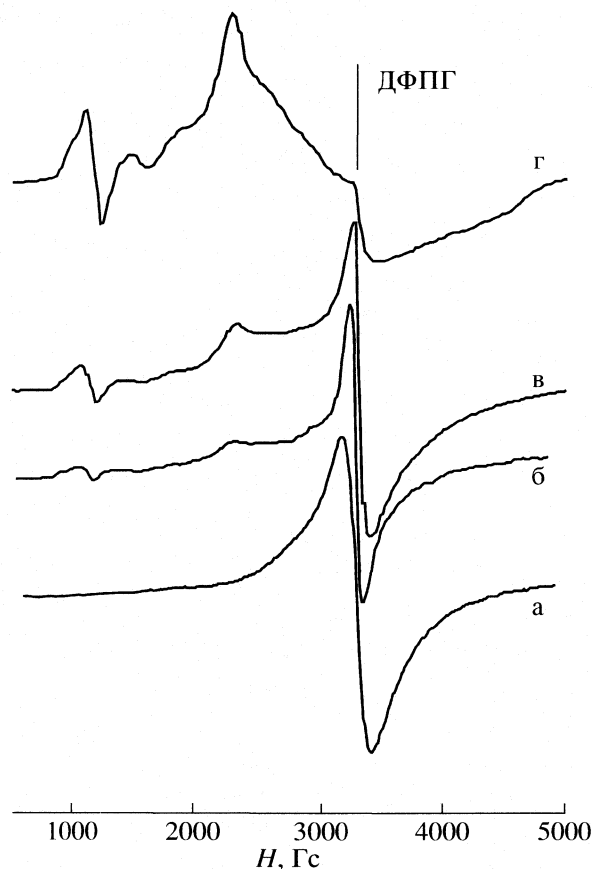
$= 1.3 \pm 0.1$  (при более высоких степенях сорбции он маскируется сигналом от аквакомплексов). Отсутствие в спектрах ЭПР сигналов от комплексов с симметричным локальным окружением при самых малых степенях сорбции наблюдалось и в хромсодержащих ионитах [20]. Интенсивность линий, не связанных с сигналом ЭПР от аквакомплексов, растет по мере удаления воды из матрицы полимера (рис 1б–г).

Мы провели количественную оценку отношения интенсивности линий  $I_1/I_2$  при  $g = 2$  ( $I_1$ ) и  $g = 5.55$  ( $I_2$ ) в зависимости от степени гидратации. Последняя линия была выбрана в силу того, что она является достаточно интенсивной и в то же время, в отличие от линии с  $g = 2.8$ , не перекрывается с сигналом от аквакомплексов. Расчет интенсивностей проводился по соотношению  $I = \delta H^2 h$ , где  $\delta H$  – ширина линии,  $h$  – ее амплитуда. Оказалось, что для гидратированного катионита КУ-2 величина  $I_1/I_2 = 13.7$ , а для воздушно-сухого –  $I_1/I_2 = 9$ . В катионите КУ-1 эти значения составляют соответственно 10.9 и 6.7. В дегидратированном образце КУ-2 интенсивность линии  $I_2$  по отношению к гидратированному образцу возросла в 9 раз, а в КУ-1 в 7 раз. Эти оценки показывают, что в процессе дегидратации растет количество комплексов гадолиния, в формировании которых помимо молекул воды участвуют и активные  $SO_3^-$ -группировки, т.е. эти комплексы непосредственно связаны с матрицей полимера. Участие в комплексобразовании фенольных группировок КУ-1 при условиях эксперимента маловероятно, поскольку в спектрах ЭПР и для КУ-2, и для КУ-1 наблюдаются идентичные линии.

Синхронность изменения интенсивности сигналов при  $g = 2.8, 5.5$  и  $1.3$ , с одной стороны, и  $g = 3.6, 4.5$  и  $6.7$  – с другой, при переходе от гидратированного ионита к дегидратированному позволяет отнести эти линии к спектрам двух типов комплексов. Наблюдаемые сигналы с указанными эффективными  $g$ -факторами не могут быть объяснены действием кристаллических полей только аксиальной симметрии с  $D \ll hv$  или  $D \gg hv$ . Для правильного их отнесения было использовано приближение сильных кристаллических полей с  $D \gg hv$  и присутствием не только аксиальных, но и ромбических компонент [21].

В [21] был введен параметр  $\lambda = E/D$ . Расчеты проводились для спина  $S = 5/2$  и спин-гамильтониана, записанного в единицах  $D$ . В [20] подобные расчеты были проведены для  $S = 3/2$ , а в настоящей работе для  $S = 7/2$ .

Область имеющих физический смысл значений параметра  $\lambda$  ограничена условием  $\lambda \leq 1/3$ . Кроме того, достаточно рассматривать только положительные значения параметра  $\lambda$ . Действительно, можно показать, что параметр тонкой



**Рис. 1.** Спектры ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ : а – в застеклованном при 77 К 0.2 моль/л водном растворе  $Gd(NO_3)_3$  с добавлением 15 об. % глицерина, б – в гидратированном катионите КУ-2  $\times 8$ , в – в воздушно-сухом катионите КУ-2  $\times 8$ , г – в дегидратированном катионите КУ-2  $\times 8$ . Концентрация сорбированных ионов  $Gd^{3+}$  в катионитах составляла 0.08 ммоль/г. Температура – 170 К.

структуры  $E$  всегда положителен, поэтому знак  $\lambda$  определяет знак  $D$ . При диагонализации гамильтониана в области  $0 \leq \lambda \leq 1/3$  получается полный набор физически отличных собственных значений и собственных функций для случая  $D \geq 0$ . Если же  $D \leq 0$ , то нужно только инвертировать энергетические уровни. Положительное  $D$  означает, что в пределе  $\lambda = 0$  состояние  $|S_z = \pm 1/2\rangle$  для спина  $S = 7/2$  обладает наименьшей энергией.

Решения уравнения для матрицы энергии соответствуют четырем дважды вырожденным уровням энергии (крамерсовым дублетам) с эффективными спинами  $S = 1/2$ , которые пронумерованы индексом  $i = 1, 2, 3, 4$ . Дублет с индексом 1 является нижним при условии, что  $D$  положительно.

Каждому уровню энергии соответствуют две ортонормированные функции:

$$|\Psi_i^\pm\rangle = a_i|\pm 7/2\rangle + b_i|\pm 3/2\rangle + c_i|\mp 1/2\rangle + d_i|\mp 5/2\rangle, \quad (2)$$

коэффициенты  $a_i, b_i, c_i, d_i$  являются функциями параметра  $\lambda$ .

Собственные значения и собственные функции матрицы энергии в диапазоне  $\lambda$  от 0 до 1/3

$i$	$E_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
$\lambda = 0.000$					
1	-5.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
2	-3.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
3	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
4	7.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\lambda = 0.050$					
1	-5.0904	0.0034	-0.1823	0.9817	-0.0541
2	-2.9337	0.0227	-0.9830	-0.1817	0.0155
3	1.0188	0.0002	-0.0054	-0.0560	-0.9984
4	7.0053	0.9997	0.0229	0.0007	0.00004
$\lambda = 0.100$					
1	-5.3304	0.0117	-0.3159	0.9434	-0.1000
2	-2.7665	0.0445	-0.9474	-0.3119	0.0555
3	1.0759	0.0016	-0.0212	-0.1124	-0.9934
4	7.0211	0.9989	0.0459	0.0030	0.0003
$\lambda = 0.150$					
1	-5.6655	0.0212	-0.4004	0.9058	-0.1367
2	-2.5549	0.0656	-0.9125	-0.3884	0.1099
3	1.1729	0.0054	-0.0462	-0.1692	-0.9845
4	7.0476	0.9976	0.0690	0.0067	0.0011
$\lambda = 0.200$					
1	-6.0570	0.0318	-0.4531	0.8752	-0.1664
2	-2.3398	0.0867	-0.8832	-0.4277	0.1718
3	1.3118	0.0126	-0.0784	-0.2256	-0.9710
4	7.0850	0.9956	0.0923	0.0121	0.0027
$\lambda = 0.250$					
1	-6.4833	0.0414	-0.4869	0.8514	-0.1908
2	-2.1438	0.1075	-0.8581	-0.4430	0.2363
3	1.4933	0.0239	-0.1147	-0.2803	-0.9527
4	7.1338	0.9931	0.1159	0.0192	0.0053
$\lambda = 0.300$					
1	-6.9327	0.0503	-0.5095	0.8326	-0.2112
2	-1.9781	0.1279	-0.8353	-0.4430	0.2994
3	1.7165	0.0395	-0.1517	-0.3313	-0.9304
4	7.1943	0.9897	0.1399	0.0282	0.0091
$\lambda = 1/3$					
1	-7.2416	0.0558	-0.5206	0.8222	-0.2231
2	-1.8867	0.1411	-0.8209	-0.4374	0.3388
3	1.8867	0.0523	-0.1751	-0.3624	-0.9139
4	7.2416	0.9870	0.1561	0.0352	0.0126

Выражения для эффективных  $g$ -факторов имеют вид:

$$g_x^{(i)} = |g_s(\sqrt{7}a_i d_i + \sqrt{15}b_i c_i + 4\sqrt{3}b_i d_i + 4c_i^2)|,$$

$$g_y^{(i)} = |g_s(-\sqrt{7}a_i d_i - 2\sqrt{15}b_i c_i + a\sqrt{3}b_i d_i + 4c_i^2)|, \quad (3)$$

$$g_z^{(i)} = |g_s(7a_i^2 + 3b_i^2 - c_i^2 - 5d_i^2)|.$$

Собственные значения и собственные функции матрицы энергии в диапазоне изменения параметра  $\lambda = 0-1/3$  приведены в таблице.

На рис. 2 графически представлены зависимости эффективных  $g$ -факторов от параметра  $\lambda = E/D$  для каждого из четырех дублетов.

Поскольку полимерные комплексы, как, например, и комплексы в высокотемпературных стеклах и в других неупорядоченных или частично упорядоченных системах, имеют разброс в симметриях ближайшего окружения отдельных парамагнитных центров, в спектрах ЭПР мы наблюдаем не одну линию, а огибающую совокупности линий с близкими, но отличающимися друг от друга параметрами. Поэтому для описания этой линии необходимо, чтобы  $\lambda$  изменялось в определенных пределах.

Наблюдаемые нами максимумы поглощения в спектре комплексов первого типа хорошо согласуются со значениями  $g_x = 2.8$ ,  $g_z = 1.3$  от первого дублета для  $\lambda = 0.12 \pm 0.02$  (максимум поглощения, соответствующий  $g_y$ , не прописывается из-за слишком слабых магнитных полей) и  $g_x \approx g_y \approx g_z \approx 5.5$  от второго дублета. Для комплексов второго типа экспериментальные и рассчитанные данные соответствуют значениям  $g_x = 4.5$ ,  $g_y = 6.7$ ,  $g_z = 3.6$  от второго дублета для  $\lambda = 0.23 \pm 0.02$ .

Наличие двух типов комплексов гадолиния, в формировании которых участвуют функциональные  $SO_3^-$ -группировки, связано с отсутствием правильной периодической структуры матрицы ионообменных полимеров. Вследствие этого размеры пор являются неодинаковыми и участки с высокой концентрацией фиксированных ионов могут быть разделены участками с их малой концентрацией. Внутри отдельных пор распределение функциональных групп также может быть нерегулярным, поэтому в ионитах, особенно для многовалентных катионов, существуют места облегченной и затрудненной локализации. В нашем случае комплексы гадолиния первого типа образуются в местах с более выгодной локализацией  $SO_3^-$ -групп, а второго типа – в местах с затрудненной локализацией, отсюда ниже их концентрация и они имеют более низкую симметрию.

Процессы дегидратации, приводящие к уменьшению свободной и слабосвязанной воды и к сближению полимерных цепей, способствуют росту количества комплексов, взаимодействующих

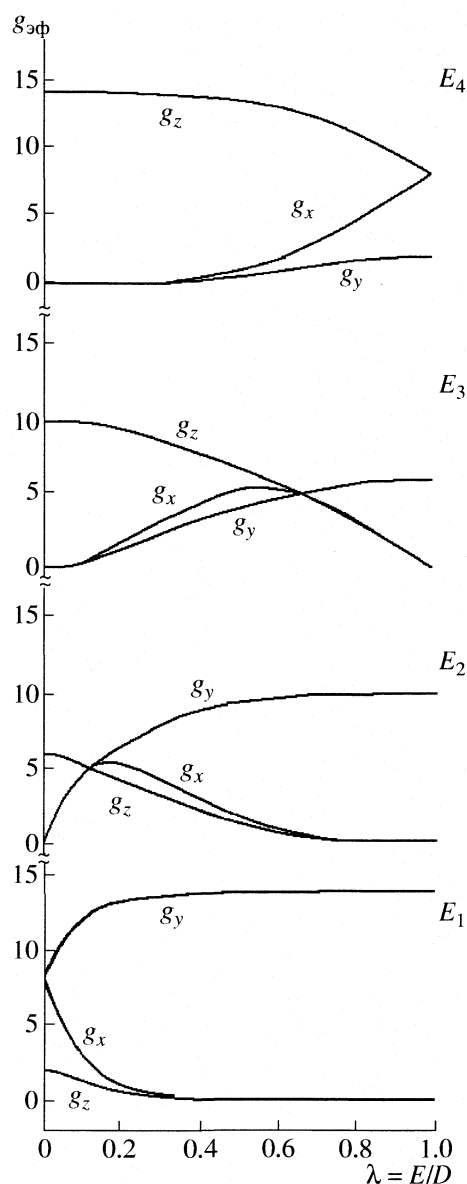


Рис. 2. Зависимости величин эффективных  $g$ -факторов от  $\lambda = E/D$  для дублетов  $E_1 - E_4$ . За исключением порядка расположения уровней энергии, область  $1/3 \leq \lambda \leq 1$  является избыточной. Симметрия относительно точки  $\lambda = 1/3$  достигается изменением знака  $D$ , преобразованием  $y \longleftrightarrow z$  и подстановкой  $\lambda' = (1 - \lambda)/(3\lambda + 1)$  вместо  $\lambda$  [20].

с  $SO_3^-$ -группами (как первого, так и второго типа), по отношению к аквакомплексам.

При комнатной и более высоких температурах спектры ЭПР для малых концентраций сорбированных ионов гадолиния наглядно отражают присутствие как свободных аквакомплексов, так и закрепленных комплексов (рис. 3), поскольку температурные зависимости ширин линий спектров ЭПР этих центров различны. Действительно, в максимально гидратированных и воздушно-сухих иони-

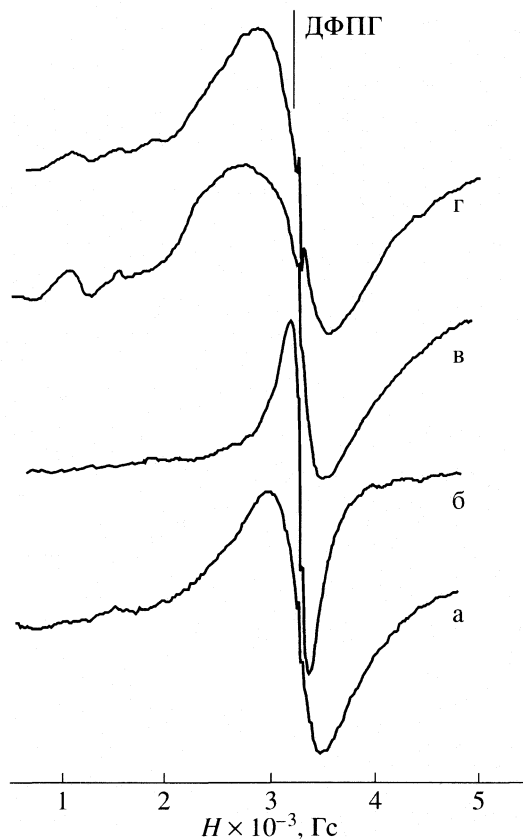
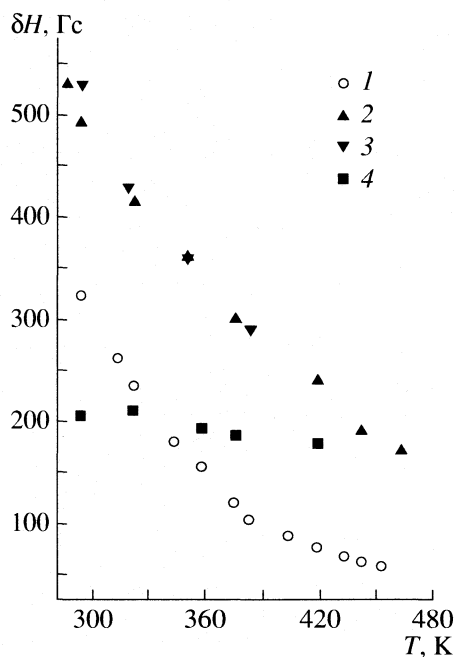


Рис. 3. Спектры ЭПР сорбированных ионов  $Gd^{3+}$  ( $c = 0.08$  ммоль/г) в гидратированном катионите КУ-1 при 293 (а) и 439 К (б) и воздушно-сухом катионите КУ-1 при 297 (в) и 369 К (г).

тах ширины линий спектров ЭПР аквакомплексов должны определяться механизмом электронной релаксации, связанным с модуляцией компонент тензора тонкого расщепления вращательным (“кувыркательным”) движением комплексов [22]. Для  $S = 7/2$  средние значения скоростей релаксации получены в аналитическом виде [23]:

$$\left\langle \frac{1}{T_2} \right\rangle = \frac{6}{5} \Delta^2 \left\{ 3\tau_r + \frac{5\tau_r}{1 + \omega_0^2 \tau_r^2} + \frac{2\tau_r}{1 + 4\omega_0^2 \tau_r^2} \right\}, \quad (4)$$

где  $\Delta^2 = (2/3D^2 + 2E^2)$  – параметр тонкой структуры, эффективный в релаксации, причем  $D$  дает величину аксиального искажения локальной симметрии комплекса, а  $E$  – ромбического. Обычно для аквакомплексов  $E = 0$  и  $\Delta^2 = 2/3D^2$ ;  $\tau_r$  – время корреляции,  $\omega_0$  – частота Лармора. В области быстрого движения ( $\omega_0^2 \tau_r^2 \ll 1$ ) все электронные переходы имеют близкие значения для скоростей релаксации, а в условиях медленного движения ( $\omega_0^2 \tau_r^2 \gg 1$ ) основной вклад в наблюдаемые ширины линий дает лишь центральный переход  $+1/2 \longleftrightarrow -1/2$ . Эм-



**Рис. 4.** Зависимость ширины линий ЭПР от температуры для аквакомплексов гадолиния в водных растворах (1), в гидратированных катионитах КУ-1 (2) и КУ-2 (3), а также для закрепленного комплекса (4), в образовании которого участвуют  $\text{SO}_3^-$ -группы (линия при  $g_{\text{эф}} = 5.5$ ).

пирическое выражение для  $1/T_2$ , соответствующее этому переходу, приведено в [24]:

$$\frac{1}{T_2} = \Delta^2 \left\{ \frac{(10.5 \pm 0.5)\tau_r}{1 + (0.637 \pm 0.006)\omega_0^2\tau_r^2} + \frac{(1.5 \pm 0.5)\tau_r}{1 + (9.2 \pm 3.1)\omega_0^2\tau_r^2} \right\} \quad (5)$$

На рис. 4 представлены зависимости ширины линий ЭПР от температуры для аквакомплексов гадолиния в гидратированных ионитах и в водных растворах. Оказалось, что характер зависимости  $\delta H(T)$  в обеих системах идентичен (линии сужаются с повышением температуры), но ширины линий ЭПР в ионитах больше, чем в водных растворах, причем их значения для КУ-1 и КУ-2 ложатся на одну кривую. Мы провели оценку значений времен корреляции  $\tau_r$ , исходя из формул (3), (4) и с использованием величины параметра тонкой структуры, полученной в [17] из анализа ширины линий водных растворов. Оказалось, что времена корреляции для аквакомплексов  $\text{Gd}^{3+}$  в гидратированных ионитах в 1.5–3 раза длиннее времен корреляции в водных растворах. Например, в гидратированных ионитах  $\tau_r = 1.3 \times 10^{-11}$  с (285 К),  $0.84 \times 10^{-11}$  с (350 К),  $0.44 \times 10^{-11}$  с (450 К), а в вод-

ных растворах при тех же температурах  $\tau_r = 0.88 \times 10^{-11}$ ,  $0.4 \times 10^{-11}$ ,  $0.12 \times 10^{-11}$  с соответственно.

В воздушно-сухих ионитах свободная вода присутствует, но в небольших количествах, и полимерные цепи не так сильно растянуты, как в гидратированных ионитах. Поэтому вращательное движение комплексов заторможено по сравнению с гидратированными ионитами. Особенно ярко этот эффект проявляется для ионов, способных образовывать многослойные гидратные оболочки (например, для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [12, 25]), или имеющих несимметричную структуру (например, для комплексов ванадила с кислородом [4, 5]). Согласно нашим исследованиям, ионы  $\text{Gd}^{3+}$  в водных растворах при не слишком высоких концентрациях также способны образовывать многослойные гидратные оболочки [26], что при недостатке свободной воды в матрице полимера уменьшает их подвижность. Форма линии ЭПР центрального сигнала при малых степенях сорбции ( $c = 0.08$  ммоль/г) в воздушно-сухих ионитах КУ-2 и КУ-1, в отличие от гидратированных смол, является асимметричной и представляет собой огибающую для нескольких спиновых переходов. При увеличении температуры она сужается, а также становится более симметричной, но эти эффекты проявляются значительно слабее, чем в гидратированных ионитах. Так, при изменении температуры от 293 до 370 К общая ширина линии в воздушно-сухом ионите изменяется от 775 Гс до 650 Гс, т.е.  $\delta H$  уменьшилась в 1.2 раза. А в гидратированных ионитах в том же диапазоне температур  $\delta H$  изменилась в 1.8 раза.

В дегидратированных ионитах ширины линий спектров ЭПР практически не зависят от температуры, т.к. даже для аквакомплексов в отсутствие свободной воды и свободного пространства (полимерные цепи сжаты) нет условий для проявления их вращательной или поступательной подвижности.

Ширины линий сигналов ЭПР для закрепленных комплексов  $\text{Gd}^{3+}$  не зависят от температуры или зависят от нее чрезвычайно слабо даже в максимально гидратированных ионитах (см. рис. 4), поскольку непосредственная связь ионов  $\text{Gd}^{3+}$  с функциональными  $\text{SO}_3^-$ -группами полимерной матрицы препятствует свободному движению.

При увеличении концентрации сорбированных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдается уширение линий ЭПР, причем наиболее сильно оно проявляется в процессе дегидратации ионитов, в результате которого как аквакомплексы, так и комплексы с  $\text{SO}_3^-$ -группами сближаются и между ними усиливаются диполь-дипольные взаимодействия. Заметим, что для ионов группы железа, наряду с диполь-дипольными, возможно проявление и обменных взаимодействий [8]. На рис. 5 приведена

зависимость  $\delta H_{\text{дд}}(c) = \delta H - \delta H_0$  для аквакомплекса Gd<sup>3+</sup> в матрице воздушно-сухого полимера КУ-1 при 170 К. Здесь  $\delta H$  – измеряемая ширина линии,  $\delta H_0$  – вклад, не зависящий от концентрации,  $c$  – концентрация в моль/л. Для данного ионита величина  $\delta H_0$  получена при малых концентрациях сорбированных ионов (0.04 и 0.08 ммоль/г) и составляет 100 Гс. Отметим, что она согласуется с величиной  $\delta H_0$  в застеклованных растворах Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [26].

Для диполь-дипольных взаимодействий в твердотельном приближении и лоренцовой формы линии [19, 27]:

$$\delta H_{\text{дд}} = Ac, \quad (6)$$

где

$$A = 30.4 \times 10^{20} g\beta(S(S+1))^{1/2}. \quad (7)$$

Для спина  $S = 7/2$  значение  $A = 223.7$  Гс/моль.

Анализ зависимости  $\delta H_{\text{дд}}(c)$  показал, что в области концентраций 0.08–0.8 ммоль/г наблюдается более резкий рост ширин линий по сравнению с ростом концентрации. Так, при изменении концентрации примерно в пять раз (от 0.08 до 0.415 ммоль/г)  $\delta H_{\text{дд}}$  возрастает в 9–10 раз, т.е. активно происходит заполнение пор, в которых имеются условия для образования повышенных локальных концентраций гадолиния. При  $c > 1.66$  ммоль/г зависимость  $\delta H_{\text{дд}}(c)$  выходит на платообразный участок с  $\delta H_{\text{дд}} = 380$  Гс. Согласно уравнениям (6), (7) максимальная локальная концентрация, соответствующая этой ширине, составляет  $c_{\text{лок}} = 1.7$  моль/л и обязана комплексам, объединенным в кластеры в порах с повышенными размерами. Расстояние наибольшего сближения между ионами гадолиния в таких кластерах можно определить из соотношения:  $d = 1/c_{\text{лок}}^{2/3} \approx 10.2$  Å.

Поскольку в ионитах с гелевой структурой большие поры достигают размеров нескольких сотен ангстрем, в них могут образоваться кластеры, содержащие до нескольких десятков комплексов.

Интересно отметить следующий факт: при концентрациях сорбированных ионов Gd<sup>3+</sup> до 0.8 ммоль/г ширины линий спектров ЭПР в КУ-2 и КУ-1 ионитах практически совпадают; в то же время предельные величины  $\delta H$ , соответствующие максимальным локальным концентрациям гадолиния, отличаются для ионитов КУ-2 и КУ-1. В КУ-1 эти ширины и соответствующие им локальные концентрации ионов составляют 70–75% от аналогичных величин в КУ-2 ионите. Поскольку SO<sub>3</sub>H-группы определяют процесс сорбции как по ионообменному механизму, так и в результате координационного взаимодействия, из данных по ширинам линий ЭПР соответствующих центров мы можем оценить относительное количество SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп в применяемых нами

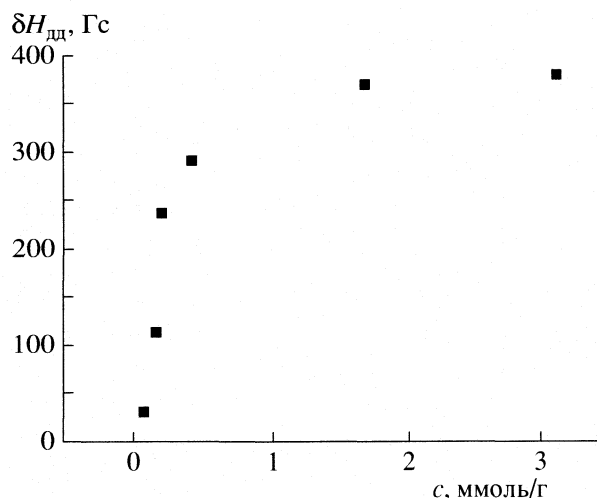


Рис. 5. Зависимость диполь-дипольной ширины линии от концентрации сорбированных ионов для сигнала, обязанного аквакомплексам гадолиния в воздушно-сухом катионите КУ-1 при 170 К.

ионитах. По нашим данным, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп в смоле КУ-2 в ~1.3 раза больше, чем в КУ-1, что согласуется с химическими данными (в ~1.25 раза) [8].

Таким образом, процессы сорбции ионов гадолиния из водных растворов универсальными катионитами отличаются от изученных ранее аналогичных процессов для ряда ионов переходных групп. Основное отличие заключается в образовании даже в максимально гидратированной полимерной матрице помимо акваионов комплексов гадолиния, в формировании ближайшего окружения которого участвуют функциональные SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-группы, причем доля этих комплексов растет по мере удаления свободной воды из матрицы ионита. Отсюда следует, что по отношению к ионам Gd<sup>3+</sup> сульфосмола КУ-2 и КУ-1 частично проявляют селективные свойства.

Спектры ЭПР аквакомплексов гадолиния в гидратированных полимерах аналогичны спектрам в водных растворах и описываются аксиальным параметром тонкой структуры  $D$  (параметр ромбичности  $E$  близок к нулю) при условии слабых кристаллических полей ( $D \ll hv$ ). В то же время для закрепленных комплексов выполняется условие сильных кристаллических полей ( $D \gg hv$ ) с присутствием как аксиальных, так и ромбических компонент, причем спектры отражают присутствие двух типов комплексов. Для количественного описания спектров систем со спином  $S = 7/2$  проведены расчеты эффективных  $g$ -факторов, аналогичные выполненным ранее [21] для  $S = 5/2$ . Определены величины параметров  $\lambda = E/D$ .

Из температурных зависимостей ширин линий определены времена корреляции вращательного движения аквакомплексов в гидратированных ка-

тионитах, которые оказались более длинными (в 1.5–3 раза), чем в водных растворах. Ширины же линий, которые мы отнесли к закрепленным комплексам, как и следовало ожидать, не проявляют заметной температурной зависимости. Отсюда наличие или отсутствие зависимости  $\delta H(T)$  в гидратированных ионитах является первичным тестом для выделения свободных и закрепленных комплексов в полимерной матрице.

Исследование диполь-дипольных взаимодействий между ионами гадолиния позволило определить локальные концентрации сорбированных ионов ( $c_{\text{лок}} > c_0$ ), образующиеся в порах больших размеров. Проведенные оценки показали, что в таких порах могут формироваться кластеры, содержащие до нескольких десятков комплексов. Разница в величинах предельных локальных концентраций в сульфо- и сульфифенолсодержащих катионитах позволила установить, что концентрация функциональных  $\text{SO}_3^-$ -группировок в КУ-2 в ~1.3 раза больше, чем в КУ-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневецкая Г.П., Липунов И.Н., Козырев Б.М. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 618.
2. Вишневецкая Г.П., Волков Б.А., Плачинда А.С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 3. С. 409.
3. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Липунов И.Н. и др. // Там же. 1974. Т. 10. № 4. С. 514.
4. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Липунов И.Н., Казанцев Е.И. // Там же. 1976. Т. 12. № 5. С. 707.
5. Vishnevskaja G.P., Saphin R.Sh., Molotshnikov L.S. et al. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
6. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Рамазанов Р.Т., Горожанин В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 5. С. 688.
7. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш. // Там же. 1983. Т. 19. № 2. С. 236.
8. Вишневецкая Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. 165 с.
9. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Фролова Е.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2225.
10. Golammer E., Muller A., Conway B.E. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1974. № 1. S. 35.
11. Манк В.В., Гороховатская Н.В., Атаманенко И.Д., Куриленко О.Д. // Коллоидн. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 467.
12. Warren D.C., Fitzgerald J.M. // Anal. Chem. 1977. V. 49. № 2. P. 250.
13. Гребенюк В.Д., Гудрим Т.Д., Манк В.Д. // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 764.
14. Гарбар А.М., Беляева В.К., Минеева Р.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 1. С. 95.
15. Астанина А.Н., Волков В.И., Смирнова Г.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2802.
16. Naderi M., Dale J.A., Parkes G.M.B., Brown D.R. // React. and Funct. Polym. 2002. V. 51. P. 25.
17. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 874.
18. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Гатауллин А.М. // Физ. тверд. тела. 2003. Т. 45. № 5. С. 817.
19. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с.
20. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Фролова Е.Н., Константинов В.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2203.
21. Wickman H.H., Klein M.P., Shirly D.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2113.
22. Mc. Garvey B.R. // J. Chem. Phys. 1957. V. 61. № 9. P. 1232.
23. Mc. Lachlan A.D. // Proc. Roy. Soc. (L) A. 1964. V. 280. № 1381. P. 271.
24. Powell D.H., Merbach A.E., Gonzales G. et al. // Helvet. Chim. Acta. 1993. V. 76. P. 2129.
25. Вишневецкая Г.П. // Радиоспектроскопия конденсированных сред. М.: Наука, 1990. С. 13.
26. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Гатауллин А.М. // Физ. тверд. тела. 2003. Т. 45. № 7. С. 1263.
27. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. 255 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.1

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТИ  
АЭРОЗОЛЬНЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НУКЛЕАЦИИ АТМОСФЕРНОЙ  
ВЛАГИ**

© 2007 г. С. В. Шевкунов

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет*

*E-mail: root@svsh.tu.neva.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2006 г.

Методом компьютерного моделирования исследована роль кристаллических дефектов на поверхности со структурой, комплементарной структуре льда, в нуклеации паров воды на стадии, предшествующей кристаллизации зародышей. На молекулярном уровне рассчитаны энергия Гиббса и работа образования микрокапель, проанализирована структура и термодинамическая устойчивость зародышей в поле кристаллических дефектов различных типов. Установлено, что точечные кристаллические дефекты не способны стимулировать образование крупных зародышей. Показано, что наиболее эффективны пространственно протяженные дефекты типа клиновидных разломов. Отмечено, что в разломах объемные микрокапли формируются раньше мономолекулярной пленки. Сделан вывод, что относительно большая поверхность контакта со стенками микроразлома, трехмерная структура зародышей и их высокая термодинамическая устойчивость в поперечном поле микроразлома представляют благоприятные условия для последующей микрокристаллизации, резко ускоряющей рост и слияние зародышей на поверхности аэрозольных частиц.

**СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ**

Воздействие на атмосферные осадки является инструментом локализации аварийных радиоактивных выбросов и химических загрязнений атмосферы. На его основе действуют службы антиградовой защиты. Регулярные воздействия могут быть использованы для перераспределения природной влаги в пользу засушливых районов. Разработка способов воздействия на атмосферные осадки имеет колоссальное экономическое значение.

Основным, если не единственным, способом воздействий на атмосферные осадки является стимулирование нуклеации атмосферной влаги. Твердокристаллические аэрозоли распыляются средствами авиации, с применением метеорологических реактивных снарядов или с помощью наземных генераторов. Во всех методиках, основанных на аэрозольной форме, реагент подвергается интенсивной термической обработке, в результате которой происходит его сублимация с последующим резким охлаждением – пары реагента конденсируются в аэрозольные частицы, которые становятся центрами нуклеации влаги. В результате такой обработки на поверхности частиц образуются многочисленные кристаллические дефекты.

За последние три десятилетия интенсивных поисков эффективных стимуляторов нуклеации накоплен значительный объем экспериментального материала, однако общепринятой микроскопической теории явления до сих пор нет. Среди

принципиально различных по своим механизмам способов воздействия, от простого стимулирования конвективных потоков в облаке вбрасыванием в его холодную часть пассивных веществ, например, цементной пыли, и активного охлаждения гранулами твердой углекислоты до введения аэрозольных центров конденсации, по своей эффективности и масштабам применения выделяются методы, основанные на воздействии аэрозолями при отрицательных температурах. Цельсия. В этих методах высокая эффективность применяемых реагентов основана на микрокристаллизации зародышей, т.е. образовании сильно упорядоченных структур с характерными размерами, превышающими размеры молекул. Образование надмолекулярных структур наноскопических пространственных масштабов на начальной стадии формирования зародышей кардинально меняет режим их роста и существенно ускоряет нуклеацию.

Результаты лабораторных экспериментов показывают, что для каждого из известных твердых аэрозолей, применяемых в стимулировании нуклеации паров воды, существует своя пороговая температура, ниже которой наблюдается резкое повышение удельного выхода ядер конденсации. Пороговые температуры только на несколько градусов ниже 0°C, а для наиболее эффективного из известных реагентов – йодистого серебра ( $\beta$ -AgI), по данным наиболее точных измерений методом ядерного магнитного резонанса [1], она почти совпадает с температурой кристаллизации воды. Причины

ускоренного формирования кристаллических зародышей лежат в сильной анизотропии кристаллического состояния, вследствие которой в замерзшем зародыше образуются кристаллографические направления преимущественного роста.

Многочисленные компьютерные и экспериментальные исследования показывают, что температура микрокристаллизации молекулярных кластеров существенно зависит от их размера. Согласно результатам компьютерного моделирования [2], температура кристаллизации кластеров молекул воды наноскопических размеров ниже температуры кристаллизации макроскопической фазы на 50–70°C. Без стимулирующей роли подложки зародыши конденсированной фазы при измеряемых в лабораторных экспериментах относительно высоких пороговых температурах кристаллизоваться бы не могли. В то же время идеальная поверхность даже с кристаллической решеткой, комплементарной структуре льда, не в состоянии стимулировать кристаллизацию микрокапель в силу специфического механизма адсорбции молекул на таких поверхностях.

Компьютерное моделирование показывает [3, 4], что адсорбция молекул воды на базовой поверхности кристалла  $\beta$ -AgI носит послойный характер: сначала образуется мономолекулярная пленка, покрывающая всю свободную поверхность адсорбции, затем формируются следующие слои. Формирование компактных микрокапель наноскопических размеров на поверхностях этого типа термодинамически невыгодно. С другой стороны, согласно как экспериментальным, так и компьютерным исследованиям, поверхностный слой льда на границе с паром находится в жидком состоянии, причем при приближении к 0°C толщина пленки быстро растет и при -3°C измеряется десятками молекулярных слоев. Аэрозольные частицы размером  $\sim 10^3$  Å оказываются наиболее эффективными. В то же время приведенные данные показывают, что кристаллизация зародышей размером в  $10^2 - 10^3$  Å при измеряемых пороговых температурах на бездефектной кристаллической поверхности невозможна, так как толщина жидкой пленки превышает размеры зародышей.

Очевидно, кристаллизация малых микрокапель при температурах, близких к 0°C, возможна только в сильном стимулирующем поле и происходит на активных центрах, роль которых могут играть кристаллические дефекты на поверхности частиц. Это заключение подтверждается результатами лабораторных экспериментов по дезактивации аэрозолей малыми присадками: добавление в пиротехнический аэрозоль молекулярного хлора в концентрации 0.05 г/м<sup>3</sup> снижает выход активных ядер нуклеации на четыре порядка, а диоксида азота (NO<sub>2</sub>) – на полтора порядка [5], 2%-ный раствор соляной кислоты почти полно-

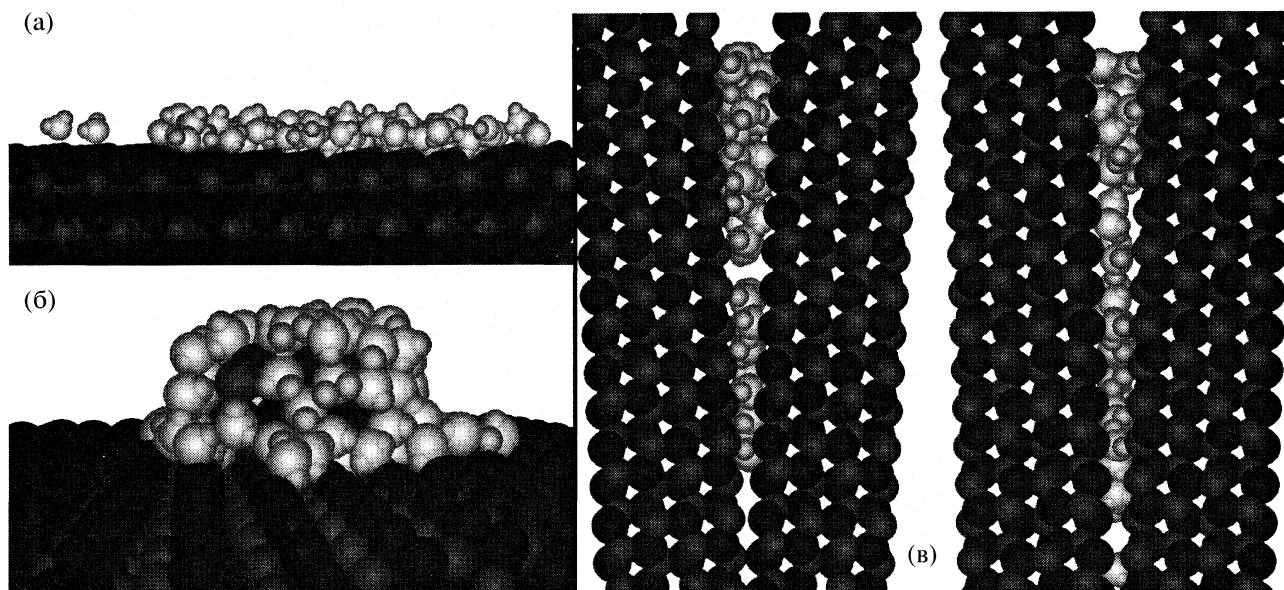
стью дезактивирует поверхность коллоидных частиц йодистого серебра [6]. Согласно измерениям, выполненным в [7], эффект от введения присадок воспроизводится для аэрозолей различной природы, что свидетельствует об универсальности действующего здесь механизма. Очевидно, дезактивирующее действие малых присадок объясняется их хемосорбцией и блокированием активных центров на поверхности частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В представленном исследовании при температуре 260 К моделируется предшествующая кристаллизации стадия зародышеобразования из паров воды на дефектах кристаллической структуры  $\beta$ -AgI. Для описания взаимодействий молекул применена модель ST2 Рамана и Стиллинджера. Поляризация молекул воды в поле ионов кристаллической решетки  $\beta$ -AgI и поляризация ионов решетки в поле молекул воды описываются явным образом. Поляризационная энергия включает в явном виде взаимодействие индуцированных на молекулах диполей с электрическим полем ионов и молекул, а также индуцированными диполями молекул. Явно учитываются обменные, дисперсионный и кулоновские взаимодействия между молекулами и молекул с ионами кристаллической решетки подложки. Детальное описание модели взаимодействий с подложкой  $\beta$ -AgI с численными значениями параметров представлено в [4, 8]. Дальние кулоновские взаимодействия с ионами кристаллической решетки и адсорбированными молекулами для поверхности без границ произведено двумерным методом Эвальда (суммированием фурье-разложений электростатического потенциала). В явном виде учитывалось взаимодействие с восемью кристаллическими слоями в глубь подложки; размер ячейки периодичности в плоскости адсорбции –  $31.73$  Å  $\times$   $36.64$  Å.

Фрагмент клиновидного разлома моделируется как область между адсорбирующими поверхностями двух конечных прямоугольных блоков, вырезанных из кристаллической решетки  $\beta$ -AgI и ориентированных под углом  $\alpha$ . Адсорбирующая поверхность каждого блока параллельна базовой грани элементарной ячейки и имеет размеры  $16 \times 16$  ионов ( $63.5$  Å  $\times$   $73.3$  Å), толщина каждого блока – 8 атомных слоев ( $15$  Å); фрагмент разлома состоит из 4096 ионов. Разлом произведен в плоскости, параллельной основанию элементарной ячейки.

Расчет энергии Гиббса и работы образования на молекулярном уровне зародыша в диапазоне чисел молекул  $1 \leq N \leq 100$  выполнен методом биканонического статистического ансамбля [9–14]. Длина марковского процесса для каждого значения  $N$  составляла 9 млн. шагов, из которых первые 3 млн. шагов использовались для термализа-



**Рис. 1.** Внешний вид зародышей конденсированной фазы, образующихся при температуре 260 К на дефектах кристаллической структуры  $\beta$ -AgI: в виде лишнего иона  $\Gamma$  на поверхности, параллельной базовой грани элементарной ячейки, с ионами  $\text{Ag}^+$  в поверхностном кристаллическом слое (а), в виде “башни” высотой в четыре кристаллические слоя с поперечным сечением  $3 \times 3$  иона, на той же поверхности (б), в микроразломах кристаллической структуры, параллельных базовой грани, с расклинивающими углами в 4 и 6 град (в).

ции системы, а остальные 6 млн. – для расчета средних.

Расчет энергии Гиббса

$$G(N, T) = F(N, T) + pV_{\text{cl}} = \frac{6}{2}Nk_{\text{B}}T + U(N, T) - TS(N, T) + pV_{\text{cl}}$$

молекулярного кластера, где  $U(N, T)$  – каноническое среднее значение потенциальной энергии,  $S(N, T)$  – энтропия,  $p$  – давление пара,  $V_{\text{cl}}$  – объем кластера или объем пленки конденсата в расчете на одну ячейку периодичности, осуществлялся суммированием энергий Гиббса реакций присоединения  $\Delta G(n, T)$ :

$$G(N, T) = \sum_{n=1}^N \Delta G(n, p, T) + N\mu_{\text{g}}(p, T), \quad (1)$$

где  $\mu_{\text{g}}(p, T)$  – химический потенциал молекул пара. При  $V_{\text{cl}} \ll k_{\text{B}}T/p$  разница между энергией Гельмгольца и энергией Гиббса пренебрежимо мала, и зависимость  $G(N, T)$  от  $p$  можно пренебречь.

Чтобы выразить равновесную работу образования зародыша

$$A(N, p, T) = G(N, T) - N\mu_{\text{g}}(p, T) \quad (2)$$

в терминах давления, для химического потенциала пара применена формула идеального газа

$$\mu_{\text{g}}(p, T) = -k_{\text{B}}T \ln \left( \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}T}{\sigma p} Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} \right), \quad (3)$$

где  $Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} = (h/(2\pi mk_{\text{B}}T)^{1/2})^{-3} = 1/\Lambda^3$  – результат интегрирования по импульсам трансляционного, а

$$Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} = \frac{(2k_{\text{B}}T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3}$$

– по импульсам вращательного движения одной молекулы в статистической сумме системы,  $\Lambda$  – тепловая длина волны Де-Бройля,  $m = 2.9915 \times 10^{-26}$  кг – масса,  $I_1 = 1.024 \times 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>,  $I_2 = 1.92 \times 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>,  $I_3 = 2.947 \times 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup> – главные моменты инерции молекулы воды,  $\sigma = 2$  – ее параметр вращательной симметрии,  $h$  – постоянная Планка.

Для молекулярного кластера, формирующегося в условиях однородной среды или среды с периодически распределенными неоднородностями (как в случае кристаллической поверхности), зависимости энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от величины свободного для движения объема  $V$  сводится к логарифмическому слагаемому

$$G(N, T; V) = G(N, T; V_0) - k_{\text{B}}T \ln(V/V_0) \quad (4)$$

и аналогичному слагаемому в случае адсорбции на поверхности, с точностью до замены объема  $V$  на площадь  $\Gamma$  свободной для движения зародыша поверхности. Из (2) и (4) следует, что варьирование величины  $V$  или  $\Gamma$  приводит только к смещению кривой работы формирования  $A(N, p, T)$  как целого вдоль оси ординат.

На рис. 1 представлены примеры конфигураций зародышей конденсированной фазы, форми-

рующихся в поле кристаллических дефектов различных типов. В поле точечного дефекта в виде лишнего иона на поверхности кристалла зародыш сохраняет плоскую форму (рис. 1а) – образуется пятно мономолекулярной пленки, как на бездефектной поверхности [3, 15]. Пятно представляет собой двумерную сеть шестизвенных циклов с положением атомов кислорода, как в кристаллических слоях льда Ih.

Часть свободных атомов водорода направлена в сторону поверхности, на контактных расстояниях от дефекта атомы водорода ориентированы в сторону к лишнему иону. Атомы кислорода молекул располагаются над ионами второго кристаллического слоя (над ионами Г), в промежутках между ионами первого слоя. Молекулы удерживаются на поверхности, в основном, за счет взаимодействия с ионами второго кристаллического слоя: энергия взаимодействия с ионами первого слоя положительна, а с ионами второго – отрицательна.

Упорядоченная структура мономолекулярной пленки гексагонального типа напоминает кристаллическую, однако фазовое состояние пленки нельзя отнести к кристаллическому, так как она самостоятельно неустойчива и существует только в поле подложки  $\beta$ -AgI. Ярко выраженная гексагональная структура пленки сохраняется и при положительных температурах Цельсия.

Влияние более крупных точечных кристаллических дефектов на структуру зародышей более существенное (рис. 1б), но и оно ограничено размерами зародышей, порядка размеров самого дефекта. При превышении этого размера рост зародыша происходит, как на бездефектной поверхности, в режиме мономолекулярной пленки.

Картина меняется качественно для пространственно протяженных дефектов. Наиболее эффективными являются клиновидные микроразломы (рис. 1в). В отличие от бездефектной поверхности и поверхности с точечными дефектами, многослойная структура образуется здесь уже на ранней стадии формирования зародыша. Анализ корреляционных функций и молекулярных конфигураций показывает, что объем микроразлома равномерно заполняется по мере продвижения от вершины клина к расширяющейся части. Одновременно происходит уплотнение зародыша.

Образование объемного зародыша имеет принципиальное значение для кристаллизации. Степень развития коллективных взаимодействий, необходимых для кристаллизации кластера, определяется количеством ближайших соседей в его молекулярной структуре. В объемном кластере оно существенно больше, чем в мономолекулярной пленке и близко к таковому в макроскопической фазе. Поэтому объемная форма зародыша является необходимым условием его кристалли-

зации в области температур, близкой к температуре кристаллизации макроскопической фазы.

Условия клиновидного микроразлома в кристалле  $\beta$ -AgI представляют благоприятные условия для кристаллизации, так как уже на ранней стадии формирующийся здесь зародыш имеет трехмерную структуру, и значительная часть его поверхности находится в контакте со стенками, которые стимулируют образование в контактирующих слоях гексагональной структуры, близкой к структуре льда Ih. По мере его роста и продвижения границы в сторону расширяющейся части относительные поверхностные вклады в свободную энергию зародыша уменьшаются, однако одновременно растут объемные вклады, которые при отрицательных температурах Цельсия обеспечивают самостоятельную устойчивость кристаллической фазы, независимо от стимулирующей роли подложки. Угол клина определяет скорость нарастания одного и убыль другого фактора.

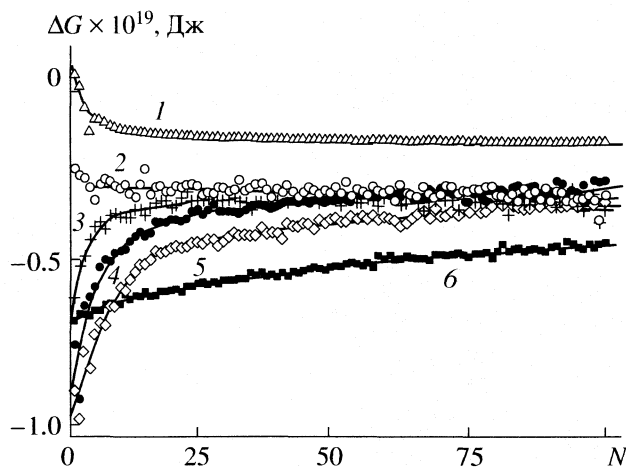
Зародыш сильно поляризован поперечным электрическим полем микроразлома; его дипольный момент отличается от состояния полной поляризации только на 20–30%. Индуцированное полем микроразлома силы диполь-дипольного отталкивания способствуют распаду зародыша на более мелкие кластеры, основным структурным элементом которых остаются шестизвенные циклы, и повышению его энтропии. Шестизвенные циклы удерживаются от распада сильными водородными связями. Уплотнение зародыша происходит за счет втягивания молекул пара в поперечное поле микроразлома.

Энергия Гиббса зародыша в микроразломе значительно ниже, чем на бездефектной поверхности или около точечных дефектов. Разница в расчете на одну молекулу превышает  $10 k_B T$  (рис. 2). Например, вероятность флуктуационного образования зародыша, состоящего из  $N = 100$  молекул при прочих равных условиях в микроразломе в  $\exp(N \times 10) \approx 10^{434}$  раз выше, чем на идеальной кристаллической поверхности. Формирование зародышей в микротрещинах является фактически единственным каналом нуклеации на идеальной поверхности. Адсорбция молекул на поверхности произойдет только после заполнения микротрещин.

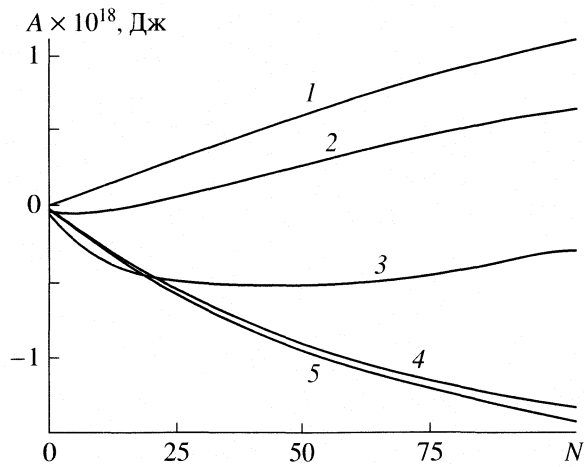
Для зародышей в отсутствие подложки и на идеальной кристаллической поверхности энергия Гиббса реакции присоединения  $\Delta G(N, p, T)$  является убывающей функцией размера  $N$  (рис. 2). В поле кристаллических дефектов эта функция становится растущей. В силу соотношения

$$\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N} = \frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2}, \quad (5)$$

рост или убыль функции  $\Delta G(N, p, T)$  определяет термодинамическую устойчивость зародыша. Выпуклость кривой работы образования



**Рис. 2.** Энергия Гиббса присоединения молекулы к зародышу конденсированной фазы при 260 К, приведенная к стандартному давлению пара в 1 атм, в зависимости от размера зародыша в отсутствие подложки в сферической полости объема  $7238 \text{ \AA}^3$  с одной фиксированной в центре полости молекулой (1), на идеальной неограниченной поверхности кристалла  $\beta\text{-AgI}$ , параллельной базовой грани элементарной ячейки (2), в поле точечного дефекта в виде лишнего иона  $\Gamma$  на неограниченной поверхности, параллельной базовой грани элементарной ячейки (3), в поле кристаллического дефекта в виде “башни” высотой в четыре кристаллических слоя с поперечным сечением  $2 \times 2$  иона на той же поверхности (4), то же с поперечным сечением “башни”  $3 \times 3$  иона (5), в микроразломе с плоскостью разлома, параллельной базовой грани элементарной ячейки, и расклинивающим углом 6 град (6). Зависимости 2–5 приведены в расчете на площадь адсорбции  $1163 \text{ \AA}^2$ , для кривой 6 размеры фрагмента микроразлома приведены в тексте.



**Рис. 3.** Равновесная работа образования зародыша конденсированной фазы из пара при 260 К и давлении 1.28 Па: на идеальной неограниченной поверхности кристалла  $\beta\text{-AgI}$ , параллельной базовой грани элементарной ячейки (1), в поле точечного дефекта в виде лишнего иона  $\Gamma$  на неограниченной поверхности, параллельной базовой грани элементарной ячейки (2), в поле кристаллического дефекта в виде “башни” высотой в четыре кристаллических слоя с поперечным сечением  $3 \times 3$  иона на той же поверхности (3), во фрагментах микроразломов с плоскостью разлома, параллельной базовой грани элементарной ячейки, и расклинивающими углами 6 град (4) и 4 град (5).

ми работы образования на рис. 3: даже при давлении пара, на два порядка ниже насыщающего, работа образования в микроразломе отрицательна, а устойчивый размер зародыша находится за пределами размеров, для которых выполнен прямой компьютерный расчет (100 молекул).

Критический размер  $n_c$ , отвечающий максимуму работы образования, уменьшается, а устойчивый размер  $n_s$ , отвечающий минимуму работы образования, наоборот, увеличивается с ростом давления  $p$ . Такой характер зависимости является следствием соотношения между производными в точке равновесия микрокапли с паром

$$\frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \mu_g(p, T)}{\partial p} \left( \frac{\partial n_{c(s)}}{\partial p} \right)^{-1} \quad (7)$$

и положительности  $\partial \mu_g(p, T) / \partial p$ , вытекающей из (3).

Выполнить прямое компьютерное моделирование зародыша в микроразломе при давлениях пара, близких к насыщающему  $p_s$ , не представляется возможным в силу слишком большого устойчивого размера, однако, используя соотношение, справедливое для зародышей, имеющих геометрически подобные формы и поверхностное натяжение, не зависящее от кривизны границы

$$\frac{n_{c(s)}(p_1)}{n_{c(s)}(p_2)} = \left[ \frac{\ln(p_2/p_s)}{\ln(p_1/p_s)} \right]^3, \quad (8)$$

$(\partial^2 A(N, p, T) / \partial N^2 < 0)$  означает наличие в определенном диапазоне значений  $p$  и  $T$  максимума  $A(N, p, T)$ , положение которого отвечает критическому размеру зародыша  $N = n_c$ . Наоборот, вогнутость  $(\partial^2 A(N, p, T) / \partial N^2 > 0)$  обеспечивает наличие минимума, а его положение отвечает термодинамически устойчивому размеру  $N = n_s$ . В обоих случаях в точке экстремума выполняется условие равенства химических потенциалов зародыша  $\mu(N, T)$  и пара  $\mu_g(p, T)$

$$\left. \frac{\partial A(N, p, T)}{\partial N} \right|_{N=n_{c(s)}} = \mu(n_{c(s)}, T) - \mu_g(p, T) = 0, \quad (6)$$

и зародыш находится в равновесии с паром, но в первом случае равновесие неустойчивое, а во втором – устойчивое.

Из формы зависимостей на рис. 2 следует, что кристаллические дефекты любых типов приводят к стабилизации зародышей, однако действие точечных дефектов ограничивается только малыми размерами, в то время как действие клиновидного микроразлома распространяется на область больших размеров. Это подтверждается и зависимостями

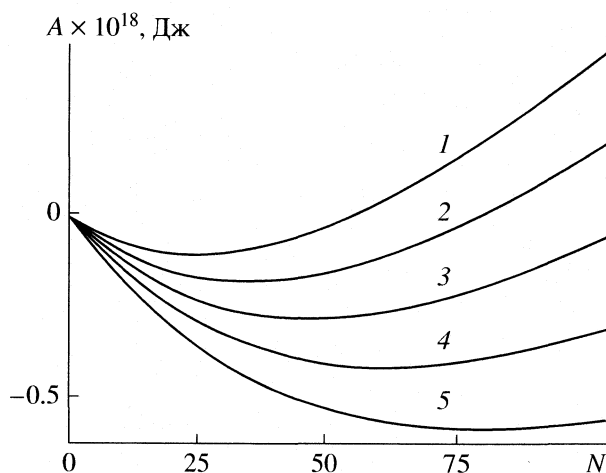


Рис. 4. Зависимости равновесной работы образования зародыша конденсированной фазы от его размера при 260 К во фрагменте микроразлома с расклинивающим углом 6 град из пара низкого давления: 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4), 0.16 Па (5).

можно получить косвенные оценки  $n_s$  в этих условиях из данных, полученных при экстремально низких давлениях (рис. 4). Соотношение (8) вытекает из выражения для работы образования в форме

$$A(N, p, T) = (\mu_l(T) - \mu_g(p, T))N + aN^{2/3} = -Nk_B T \ln(p/p_s) + aN^{2/3},$$

где  $\mu_l(p, T)$  – химический потенциал молекул в конденсированной макроскопической фазе, а слагаемое  $aN^{2/3}$  содержит поверхностные вклады.

Давлению пара 0.8 Па (кривая 4 на рис. 4) отвечает  $n_s^0 = 62$ . В расчете на единицу длины линии разлома  $l_x = 73.3 \text{ \AA}$  удельное значение составляет  $\tilde{n}_s^0 = n_s^0/l_x = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$ . Оценка устойчивого размера зародыша в условиях атмосферы с относительной влажностью  $p/p_s = 60\%$  и насыщающим давлением  $p_s = 200 \text{ Па}$ , в терминах удельных значений дает  $\tilde{n}_s = 3.05 \times 10^3 \text{ \AA}^{-1}$ . При относительной влажности  $p/p_s = 90\%$  эта величина составляет  $3.5 \times 10^5 \text{ \AA}^{-1}$ , а при  $p/p_s = 98\%$  достигает величины  $4.9 \times 10^7 \text{ \AA}^{-1}$ . При плотности упаковки молекул в микроразломе, близкой к плотности объемной конденсированной фазы  $\rho_0$ , микроразлом с расклинивающим углом в  $\alpha = 6$  град при относительной влажности 60% может быть заполнен на глубину

$$D \approx (\tilde{n}_s/0.5 \sin(\alpha)\rho_0)^{1/2} = 2 \times 10^3 \text{ \AA}, \quad (9)$$

при относительной влажности 90% глубина заполнения увеличится до  $3 \times 10^4 \text{ \AA}$ , а при влажности 98% достигнет  $3 \times 10^5 \text{ \AA}$ , что на два порядка превышает типичные линейные размеры аэро-

зольных частиц в реагентах, применяемых для стимулирования нуклеации влаги в атмосфере. Приведенные оценки показывают, что уже в условиях умеренной влажности зародыши конденсированной фазы заполняют микроразломы и выходят на поверхность подложки.

Таким образом, высокая эффективность твердокристаллических аэрозолей в стимулировании нуклеации атмосферной влаги обусловлена их способностью стимулировать микрокристаллизацию зародышей конденсированной фазы на ранней стадии их развития. Клиновидные разломы на поверхностях с комплементарной кристаллической структурой представляют наиболее благоприятные места для формирования и кристаллизации зародышей. Низкая энергия Гиббса и высокая вероятность флуктуационного образования зародышей в микроразломах обеспечивается как за счет низкой энергии, так и относительно высокой энтропии зародышей. В отличие от нуклеации на идеальной кристаллической поверхности с комплементарной структурой, где образуется мономолекулярная пленка, зародыши в микроразломах представляют трехмерные образования уже на ранней стадии роста. Объемная форма зародышей и контакт со стенками микроразлома способствуют их микрокристаллизации. Эффективность аэрозольных стимуляторов нуклеации атмосферной влаги в значительной степени определяется поверхностной плотностью и оптимальной геометрией микротрещин на поверхности частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-31012-а и 04-03-81002-Бел2004-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туров А.В., Архаров А.В., Коломиец Н.А., Удаменко В.В., Олексенко Л.П. // Тр. Всесоюз. семинара "Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий". Нальчик, 16–21 октября 1989 г. / Под ред. Л.М. Федченко. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 190.
2. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2001. Т. 376. С. 318.
3. Шевкунов С.В. // Там же. 2005. Т. 402. С. 41.
4. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 548.
5. Поршуткина И.П., Чурилова И.Л., Плауде Н.О., Гришина Н.П. // Тр. Центральной аэрологической обсерватории / Под. ред. Н.О. Плауде, СПб.: Гидрометеиздат, 1996. Вып. 181. С. 69.
6. Баханова Р.А., Куку Е.И., Силаев А.В., Товстенко Л.М., Хусид С.В. // Тр. Всесоюз. конф. "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы", Нальчик, 22–25 октября 1991 г., ч. 2. СПб.: Гидрометеиздат, 1995. С. 218.
7. Ким Н.С., Шилин А.Г., Шкодкин А.В. // Тр. Всесоюз. семинара "Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования

- льдообразующих реагентов для практики активных воздействий". Нальчик, 16–21 октября 1989 года / Под ред. Л.М. Федченко. М.: Гидрометеоздат, 1991. С. 211.
8. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1860.
  9. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
  10. Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. С. 246.
  11. Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N. // *Molecular Simulation*. 1990. V. 5. P. 119.
  12. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. С. 262.
  13. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 583.
  14. Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2005. V. 725. P. 191.
  15. Шевкунов С.В. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. С. 1709.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 547.56:621.039.327

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
НА ЭКСТРАКЦИЮ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2007 г. О. Б. Рудаков\*, Е. А. Подолина\*\*, Е. А. Хорохордина\*, Л. А. Харитонова\*\*\*

\*Воронежский архитектурно-строительный университет

\*\*Электростальский политехнический институт

\*\*\*Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: robi@vmail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2006 г.

Определены коэффициенты распределения ( $D$ ) серии  $n$ -алкилфенолов между бинарной смесью типа неполярный растворитель – кетон, кетон – кетон и водной средой. Изучено влияние состава бинарных растворителей и гидрофобности фенола на величину коэффициента распределения. Найденны и обсуждены эмпирические зависимости, адекватно описывающие изотермы коэффициентов распределения от мольной доли “активного” компонента бинарного органического растворителя.

Природа применяемого органического растворителя существенно влияет на полноту экстракции фенолов из воды и твердофазной матрицы [1–3]. Фенол и его алкилпроизводные практически без остатка извлекаются “активными” органическими растворителями. К ним относятся растворители, способные легко протонироваться в кислых водных растворах и образовывать сольваты с извлекаемыми соединениями. В первую очередь, это спирты, кетоны и сложные эфиры. Механизм экстракции зависит не только от химического строения индивидуальных растворителей, но и от состава смешанных растворителей. Варьируя состав, можно увеличить эффективность экстракции [2]. Так, неполярные растворители (гексан, толуол, тетрахлорметан и др.), хорошо извлекают нейтральные и неполярные молекулы, экстракция которых не требует координационной сольватации. В то же время их добавка к “активному” растворителю при экстракции фенолов дает положительный синергетический эффект [3].

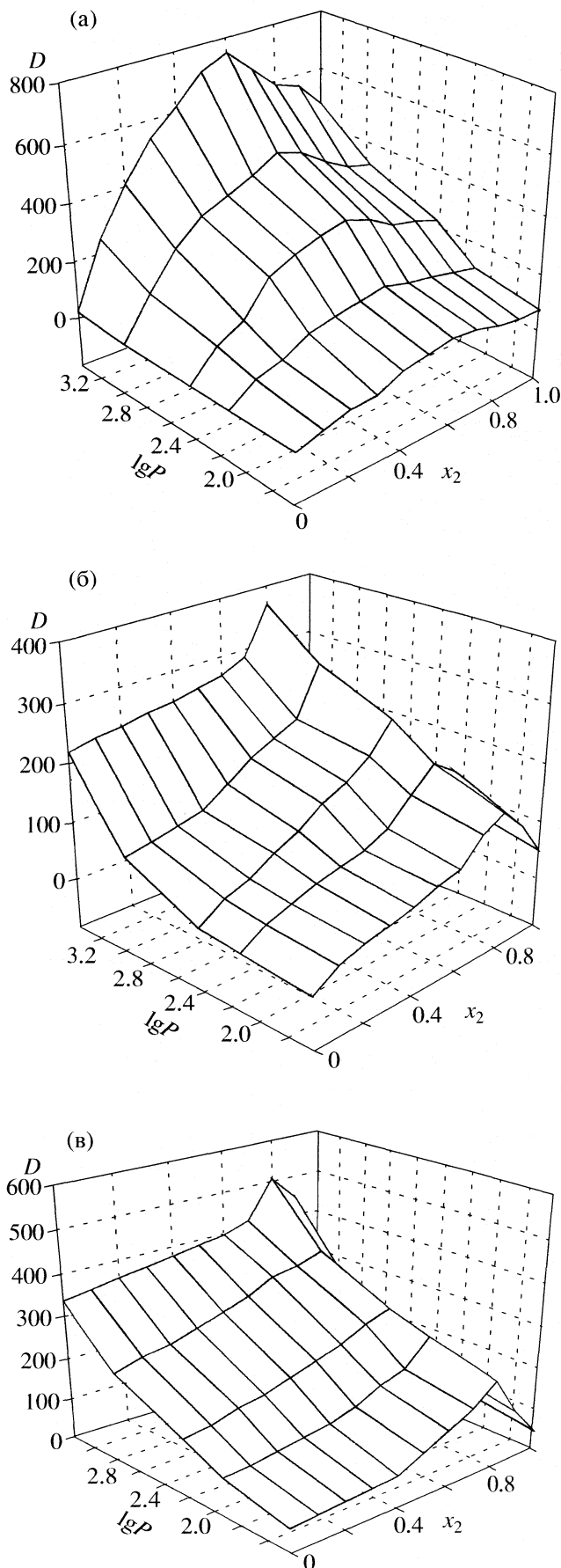
Известно, что применение бинарных растворителей, состоящих из неполярного разбавителя и органического протонного или электронодонорного апротонного растворителя, способного образовывать водородные связи, приводит к увеличению коэффициентов распределения фенолов между водой и экстрагентом. С другой стороны, неполярные растворители можно рассматривать как вспомогательный разбавитель “активного” растворителя [3, 4]. С практической точки зрения применение смешанных экстрагентов привлекательно тем, что позволяет повысить эффективность экстракции и при этом снизить суммарную стоимость экстрагента, понизить концентрацию более токсичного компонента.

С целью определения оптимального бинарного растворителя, состоящего из разбавителя и “активного” растворителя, нами изучены изотермы коэффициентов распределения ( $D$ ) фенола и его  $para$ -алкилгомологов в зависимости от мольной доли “активного” растворителя в системах: гексан – циклогексанон, толуол – циклогексанон, тетрахлорметан – циклогексанон, 2-метилциклогексанон – циклогексанон, гексан – бутилметилкетон, толуол – бутилметилкетон, тетрахлорметан – бутилметилкетон, изобутилметилкетон – бутилметилкетон.

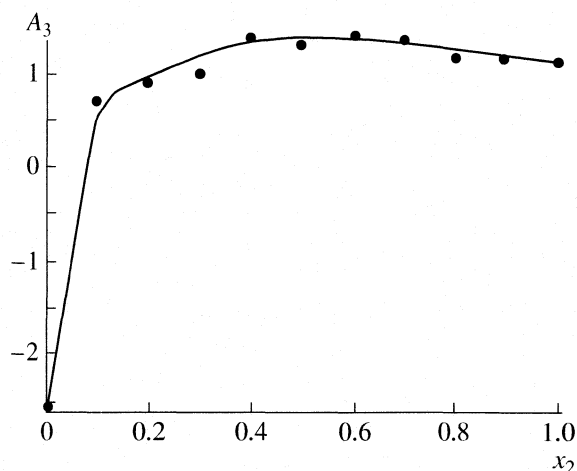
Влияние экстракционной способности бинарных растворителей изучали с помощью корреляционного подхода [5–7]. Суть подхода состоит в нахождении эмпирических зависимостей между экстракционной способностью растворителей и природой извлекаемого соединения. Этот подход предусматривает нахождение способа адекватного статистико-математического описания изотерм, минимизацию количества эмпирических коэффициентов за счет включения в модельное уравнение констант, характерных для индивидуальных компонентов системы, и поиск корреляций между найденными коэффициентами и физико-химическими параметрами компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фенол (PhOH),  $n$ -крезол ( $n$ -MePhOH),  $n$ -этилфенол ( $n$ -EtPhOH),  $n$ -пропилфенол ( $n$ -PrPhOH),  $n$ -бутилфенол ( $n$ -BuPhOH), квалификации “х.ч.” (“Merck”, Германия) и растворители циклогексанон, 2-метилциклогексанон, бутилметилкетон, изобутилметилкетон, гексан, толуол, тетрахлорметан квалификации “х.ч.” (“Merck”, Германия). Экстракцию фенола и  $n$ -ал-



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента распределения ( $D$ ) фенолов от мольной доли циклогексанона ( $x_2$ ) и параметра гидрофобности фенолов Ганча-Лео ( $\lg P$ ) для систем гексан – циклогексанон – вода (а), толуол – бутилметилкетон – вода (б) и изобутилметилкетон – бутилметилкетон – вода (в).



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента  $A_3$  уравнения (3) для системы гексан – циклогексанон – вода от мольной доли циклогексанона.

килфенолов бинарными смесями осуществляли из водных растворов, подкисленных серной кислотой до pH 2.

Коэффициенты распределения фенолов определяли спектрофотометрически при  $295 \pm 2$  К по методике, описанной в работах [3, 4]. Относительная погрешность определения коэффициентов распределения фенолов составляла 5–8%, среднеквадратичное отклонение  $S_R = 0.058$ – $0.085$  при  $p = 0.95$ ,  $n = 5$ . Математическую оптимизацию эмпирических коэффициентов и корреляционный анализ проводили с помощью программ SigmaPlot 2001, Microsoft Excel XP. Параметры гидрофобности Ганча-Лео (логарифм коэффициента распределения вещества в системе 1-октанол – вода,  $\lg P$ ) рассчитывали с помощью программы ChemDraw Ultra.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1–3 приведены экспериментальные значения коэффициентов распределения  $D$  фенола и  $n$ -алкилфенолов между водой и бинарными экстрагентами. Рис. 1 демонстрирует типичные изотермы зависимости  $D$  фенолов от мольной доли кетона  $x_2$  и параметра гидрофобности Ганча-Лео ( $\lg P$ ) фенолов. Анализ полученных трехмерных диаграмм показал, что в системах гексан – кетон максимальные экстракционные характеристики

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения фенолов ( $D$ ) в системах неполярный растворитель – циклогексанон – вода, смесь кетонов – вода и неполярный растворитель – бутилметилкетон – вода ( $x_2$  – мольная доля “активного” растворителя)

$x_2$	PhOH	<i>n</i> -Me-PhOH	<i>n</i> -Et-PhOH	<i>n</i> -PrPhOH	<i>n</i> -Bu-PhOH	$x_2$	PhOH	<i>n</i> -Me-PhOH	<i>n</i> -Et-PhOH	<i>n</i> -PrPhOH	<i>n</i> -Bu-PhOH
Гексан – циклогексанон						Бутилметилкетон – изобутилметилкетон					
1.0	75	110	220	320	470	1.0	50	73	100	150	220
0.9	80	130	250	340	560	0.9	120	150	210	290	450
0.8	95	150	270	390	590	0.8	215	258	290	370	510
0.7	120	165	320	450	670	0.7	170	200	270	350	420
0.6	130	190	350	480	750	0.6	140	180	240	340	400
0.5	115	175	330	430	710	0.5	110	150	220	310	390
0.4	100	160	300	390	620	0.4	80	130	200	290	380
0.3	60	140	260	350	540	0.3	75	120	180	270	370
0.2	55	90	150	270	410	0.2	70	110	170	250	360
0.1	30	65	100	150	250	0.1	65	100	150	240	350
0	0.2	1	2	7	24	0	60	95	140	220	340
Толуол – циклогексанон						Гексан – бутилметилкетон					
1.0	75	110	220	320	470	1.0	50	73	100	150	220
0.9	95	130	290	380	520	0.9	70	90	140	190	270
0.8	105	155	315	420	645	0.8	100	120	210	250	350
0.7	98	140	300	390	600	0.7	150	200	280	310	400
0.6	90	125	250	350	560	0.6	200	233	300	365	440
0.5	80	120	220	320	480	0.5	180	210	270	300	390
0.4	75	110	250	430	430	0.4	140	190	200	260	340
0.3	65	95	160	210	340	0.3	100	150	190	210	250
0.2	56	75	110	150	270	0.2	90	110	120	140	160
0.1	35	50	90	120	250	0.1	75	90	100	110	140
0	2	12	19	81	220	0	0.2	1	2	7	24
Тетрахлорметан – циклогексанон						Толуол – бутилметилкетон					
1.0	75	110	220	320	470	1.0	50	73	100	150	220
0.9	90	120	250	370	550	0.9	110	160	190	210	300
0.8	100	140	280	420	580	0.8	150	188	240	295	370
0.7	95	125	260	400	510	0.7	130	150	190	210	290
0.6	75	110	230	370	470	0.6	90	110	160	190	270
0.5	65	95	200	310	390	0.5	80	90	140	170	260
0.4	50	75	150	280	320	0.4	65	80	110	140	250
0.3	45	60	140	170	250	0.3	55	70	90	110	245
0.2	35	45	120	160	190	0.2	45	55	65	100	230
0.1	25	35	90	100	150	0.1	30	40	50	90	235
0	0.6	1	7	30	105	0	2	12	19	81	220
Метилциклогексанон – циклогексанон						Тетрахлорметан – бутилметилкетон					
1.0	75	110	220	320	470	1.0	50	73	100	150	220
0.9	90	140	290	480	650	0.9	80	110	180	210	310
0.8	115	160	320	540	740	0.8	100	158	205	260	370
0.7	100	150	300	500	700	0.7	90	140	190	240	350
0.6	95	140	280	470	650	0.6	80	130	170	200	300
0.5	90	125	240	420	600	0.5	60	100	140	180	280
0.4	85	110	200	380	540	0.4	50	90	100	150	200
0.3	80	100	180	340	490	0.3	30	85	90	110	180
0.2	75	95	160	280	410	0.2	25	70	80	100	140
0.1	60	92	150	260	370	0.1	20	40	60	80	120
0	50	90	140	220	330	0	0.6	2	7	30	105

(величина  $D$ ) наблюдаются при мольной доле кетона  $x_2 = 0.6$ , а в системах тетрахлорметан – кетон, толуол – кетон и кетон – кетон при  $x_2 = 0.8$ . На диаграммах отчетливо видно, что с увеличением гидрофобности фенолов коэффициент распределения в среднем повышается на два порядка, если в экстрагенте есть даже незначительная доля “активного” растворителя. Повышение имеет нелинейный характер, при этом чистый кетон хуже экстрагирует фенолы, чем бинарная смесь в максимуме изотермы. Положение максимума изотерм, в отличие от его интенсивности, практически не зависит от гидрофобности фенола, но зависит от структуры кетона и разбавителя. В системе из двух кетонов синергетический эффект выражен слабее.

Регрессионный анализ показал, что наиболее простой моделью, адекватно описывающей нелинейные зависимости коэффициентов распределения фенолов между бинарными органическими смесями и водой, является биномиальное уравнение  $y = a + bx^2 + cx_2^2$ . После его модификации с целью сокращения одного эмпирического коэффициента, биномиальное уравнение приняло вид:

$$D_{12} = D_1 + A_1 D_1 x_2 + (D_2 - A_1 D_1 - D_1) x_2^2, \quad (1)$$

где  $D_{12}$  – коэффициент распределения фенола в системе бинарная смесь – вода,  $D_1$  – коэффициент распределения фенола в системе разбавитель – вода;  $D_2$  – коэффициент распределения фенола в системе кетон – вода;  $x_2$  – мольная доля кетона,  $A_1$  – эмпирический коэффициент. В формуле (1) использованы граничные условия – при  $x_2 = 0$ ,  $D_{12} = D_1$ , при  $x_2 = 1$ ,  $D_{12} = D_2$ . Это уравнение хорошо описывает изотермы  $D_{12} = f(x_2)$  для фенолов, экстрагируемых бинарными смесями гексан – кетон ( $R = 0.95-0.99$ ). Однако изотермы в системах тетрахлорметан (толуол) – кетон имеют более сложный характер и уравнение (1) для них применимо только в первом приближении.

Рассмотрим корреляционный анализ изотерм, описанных простейшей моделью (1). Логарифм  $A_1$  тесно коррелирует с параметром гидрофобности фенолов. Например, для приведенной в табл. 2 выборки  $\lg A_1 = 4.42 - 0.72 \lg P$ , при степени аппроксимации  $R^2 = 0.98$ , аналогично логарифм  $A_1$  обратно пропорционален радиусу гирации (вращения)  $R_G$  молекул фенолов ( $\lg A_1 = 5.55 - 10.46 R_G$ ,  $R^2 = 0.98$ ). Эти факты указывают на то, что величина  $A_1$  зависит преимущественно от химического строения извлекаемого фенола, от его гидрофобности и размеров, следовательно, при оценке эффективности экстракции важен учет поверхностной активности извлекаемого соединения.

Для химических систем со сложным характером межмолекулярного взаимодействия нередко наблюдаются изотермы, хорошо аппроксимиру-

**Таблица 2.** Физико-химические параметры фенолов и эмпирические коэффициенты  $A_1$  уравнения (1), полученные при экстракции бинарной смесью гексан – циклогексанон

Соединение	$\lg P$	$R_G$ , нм	$A_1$
Фенол	1.64	0.221	1875
<i>n</i> -Крезол	2.13	0.255	596
<i>n</i> -Этилфенол	2.43	0.279	536
<i>n</i> -Пропилфенол	2.97	0.312	194
<i>n</i> -Бутилфенол	3.38	0.342	92

**Таблица 3.** Коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2) для систем неполярный растворитель – циклогексанон – вода ( $R$  – коэффициент корреляции)

Фенол	$-A_2$	$B_2$	$R$
Гексан			
Фенол	2.26	3.36	0.98
<i>n</i> -Крезол	2.40	4.17	0.98
<i>n</i> -Этилфенол	2.25	3.75	0.99
<i>n</i> -Пропилфенол	1.82	3.85	0.99
<i>n</i> -Бутилфенол	1.93	3.99	0.99
Толуол			
Фенол	0.91	2.86	0.94
<i>n</i> -Крезол	1.32	2.45	0.96
<i>n</i> -Этилфенол	1.86	2.74	0.96
<i>n</i> -Пропилфенол	1.65	1.67	0.98
<i>n</i> -Бутилфенол	1.75	1.37	0.97
$CCl_4$			
Фенол	1.81	1.91	0.95
<i>n</i> -Крезол	1.58	1.79	0.98
<i>n</i> -Этилфенол	1.17	1.86	0.95
<i>n</i> -Пропилфенол	1.99	1.90	0.98
<i>n</i> -Бутилфенол	1.93	1.31	0.99

ющиеся рациональными функциями [5–7]. Испытаем рациональные функции для описания изотерм экстракции фенолов бинарными смесями. Действительно, рациональные четырехпараметрические функции  $y = (a + bx)/(1 + cx + dx^2)$  дают более высокую степень аппроксимации наших данных, чем полиномиальные. После преобразования с заменой двух эмпирических коэффициентов величинами  $D_1$  и  $D_2$  получили уравнение

$$D_{12} = (D_1 + (D_2(1 + A_2 + B_2) - D_1)x_2)/(1 + A_2x_2 + B_2x_2^2), \quad (2)$$

где  $A_2$  и  $B_2$  – эмпирические коэффициенты. Преимущество уравнения (2) перед рациональным уравнением общего вида заключается в том, что значения функции ограничены величинами  $D_1$  и

**Таблица 4.** Коэффициенты  $A_3, B_3$  уравнения (3) для систем неполярный растворитель – циклогексанон – вода

$x_2$	Гексан		Толуол		$CCl_4$		2-Метилциклогексанон	
	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$
1.0	1.11	0.47	1.08	0.48	1.11	0.47	1.11	0.47
0.9	1.13	0.48	1.27	0.44	1.16	0.47	1.11	0.51
0.8	1.14	0.40	1.28	0.46	1.25	0.45	1.23	0.49
0.7	1.34	0.44	1.24	0.46	1.23	0.45	1.16	0.51
0.6	1.38	0.44	1.18	0.47	1.10	0.49	1.16	0.50
0.5	1.32	0.45	1.16	0.45	1.10	0.47	1.11	0.50
0.4	1.37	0.41	1.17	0.43	0.88	0.50	1.10	0.49
0.3	0.99	0.53	1.14	0.41	0.93	0.44	1.10	0.49
0.2	0.89	0.51	1.10	0.38	0.80	0.46	1.11	0.44
0.1	0.7	0.51	0.61	0.51	0.67	0.45	1.00	0.47
0	-2.54	1.16	-1.60	1.18	-2.69	1.39	0.96	0.47

**Таблица 5.** Коэффициенты  $A_3, B_3$  уравнения (3) для систем неполярный растворитель – бутилметилкетон – вода

$x_2$	Гексан		Толуол		$CCl_4$		Изобутилметилкетон	
	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$
1.0	1.10	0.37	1.10	0.37	1.10	0.37	1.10	0.37
0.9	1.28	0.34	1.68	0.23	1.37	0.33	1.51	0.33
0.8	1.47	0.32	1.80	0.23	1.51	0.31	1.97	0.21
0.7	1.81	0.23	1.78	0.20	1.44	0.32	1.84	0.23
0.6	1.96	0.20	1.49	0.27	1.42	0.31	1.71	0.27
0.5	1.94	0.19	1.38	0.30	1.20	0.37	1.51	0.32
0.4	1.81	0.21	1.23	0.33	1.19	0.33	1.29	0.39
0.3	1.69	0.22	1.13	0.34	0.96	0.39	1.19	0.41
0.2	1.72	0.14	0.92	0.39	0.90	0.38	1.12	0.40
0.1	1.64	0.15	0.60	0.49	0.67	0.43	1.12	0.42
0	-2.56	1.17	-1.59	1.18	-2.69	1.39	1.10	0.43

$D_2$ , полученными при экстракции индивидуальными растворителями: при  $x_2 = 0$ ,  $D_{12} = D_1$ , при  $x_2 = 1$ ,  $D_{12} = D_2$ . Преобразование позволяет уменьшить в 2 раза число эмпирических коэффициентов без определенного физического смысла экспериментальными величинами  $D_1$  и  $D_2$ . Уравнение (2) более универсально, чем (1) и, за некоторыми исключениями, с хорошей степенью аппроксимации  $R = 0.95-0.99$  описывает изотермы экстракции фенолов испытанными нами бинарными экстрагентами.

В табл. 3 приведены значения эмпирических коэффициентов  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2) для некоторых из изученных систем. Тесные корреляции между гидрофобностью, размером молекул фенолов и значениями  $A_2$  и  $B_2$  выявлены не были. Для систем с гексаном в качестве разбавителя значения  $A_2$  и  $B_2$  имеют тенденцию расти с увеличением гидрофобности фенола, в присутствии толуола и  $CCl_4$  проявляются обратные тенденции, а в случае сме-

си кетонов величины  $A_2$  и  $B_2$  в серии мало зависят от свойств исследованных фенолов.

Проанализируем априорно ожидаемые линейные корреляции между  $\lg D$  и  $\lg P$  фенолов, полученных в сериях бинарных экстрагентов с одинаковым составом (табл. 4 и 5):

$$\lg D_{12} = A_3 + B_3 \lg P. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции составляли  $R = 0.98-0.99$ . Величина эмпирического коэффициента  $A_3$  в системах, которые содержат  $> 0.1$  мол. доли кетона, изменяется плавно и незначительно от 0.6 до 1.4. В то же время наблюдается скачкообразное увеличение коэффициента  $A_3$  при увеличении мольной доли “активного” растворителя от 0 до 0.1. Его значения изменяются в интервале от -2.6 до 0.6. Таким образом, зависимость  $A_3 = f(x_2)$  носит вид кривых насыщения (рис. 2), характерных, например, для изменения элюирующих

свойств бинарных растворов типа гексан – полярный растворитель [7] в нормально-фазовой жидкостной хроматографии. В нормально-фазовой хроматографии имеет место распределение сорбата между полярной неподвижной фазой и неполярной подвижной фазой, в этом случае кривые насыщения обусловлены “активностью” более полярного компонента подвижной жидкой фазы, взаимодействующего с твердой поверхностью сорбента и сорбатом. Напрашиваются аналогии. Поверхность твердого полярного сорбента насыщена более полярным компонентом элюента, который образует слой неподвижной жидкой фазы, сольватирующий сорбат и активные центры сорбента.

У поверхности раздела двух жидких фаз в случае жидкостной экстракции также можно ожидать градиент концентрации более полярного компонента и наличие конкурентной сольватации фенолов, влияющей на их распределение между водой и органической фазой. Т.е. величину коэффициента  $A_3$  можно связать с экстрагирующей способностью бинарной системы растворителей. Наличие кривых насыщения позволяет заключить, что даже незначительная добавка кетона в неполярный растворитель резко увеличивает суммарную экстрагирующую способность. Эмпирический коэффициент  $B_3$  в присутствии “активного” растворителя в бинарной смеси равен 0.4–0.5 и примерно в 2.5 раза выше в чистом неполярном растворителе (разбавителе). Данный коэффициент может характеризовать уменьшение гидрофобности фенола за счет сольватирования его кетонами.

Для экстрагентов из смеси двух кетонов отсутствует начальный скачок на кривых насыщения  $A_3 = f(x_2)$ , наблюдается плавное изменение с наличием максимума при  $x_2 = 0.8$ , что указывает на конкурирующее взаимодействие кетонов в образовании сольватов.

Фенол, с точки зрения донорно-акцепторного взаимодействия, имеет электроноакцепторный центр на атоме гидроксильного водорода, электронодонорный центр на атоме кислорода за счет неподеленных пар, а обогащенное электронной плотностью бензольное кольцо способно вступать в  $\pi$ -взаимодействия, образовывать лабильные  $\pi$ -комплексы с переносом заряда. При донорно-акцепторном взаимодействии кетон проявляет донорные свойства по карбонильному кислороду за счет его неподеленных электронных пар и избыточной электронной плотности на нем, акцепторные свойства – по углероду карбонила и способен вступать в  $\pi$ -взаимодействия поляризованной двойной связью. В работе [8] с помощью термодинамических расчетов предложена модель процесса образования сольватов кетон – фенол в органической фазе экстрагента. При образовании сольватов происходит перераспределение электронной плотности от карбонила к фенольному

кислороду, что способствует смещению кетоенольного равновесия в сторону образования енола. Структура сольвата фенол – кетон разного строения практически одинакова по своим физико-химическим характеристикам, поэтому экстрагирующая способность кетонов близка. Углеводородные фрагменты, гидрофобизирующие молекулы кетонов, играют роль “поплавок”, ухудшая растворимость кетона в воде. Роль разбавителя заключается в том, что за счет гидрофобных дисперсионных взаимодействий с углеводородными радикалами и бензольным кольцом компонентов экстракционной системы, он способствует переносу сольвата фенол – кетон в органическую фазу.

Таким образом, полученные эмпирические зависимости коэффициентов распределения фенолов разного строения от состава бинарного экстрагента и гидрофобности фенолов, позволяющие в изученной серии экстракционных систем количественно прогнозировать экстракционную способность бинарных смесей произвольного состава, учитывая особенности строения фенола. Выявленные закономерности полезны не только в плане научных обобщений, но и в практическом аспекте, они позволяют научно обоснованно с меньшими экспериментальными затратами подбирать оптимальные системы для экстракции фенолов из водных сред. Эти данные могут быть использованы при оптимизации стадии пробоподготовки в спектрофотометрических и жидкостнохроматографических методиках контроля фенолов в водных средах и твердых матрицах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1991. 240 с.
2. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 380 с.
3. Подолина Е.А. Экстракция фенола и алкилфенолов гидрофильными и гидрофобными кетонами – закономерности и электрохимический анализ неводных концентратов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1995. 132 с.
4. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. Вып. 10. С. 2300.
5. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
6. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. 300 с.
7. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
8. Хрипушин В.В., Бывальцев Ю.А., Перельгин В.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 943.

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗОИМИДАЗОЛ-1-ОКСИЛА

© 2007 г. Е. В. Третьяков\*, Г. В. Романенко\*, В. Н. Икорский\*, Е. В. Горелик\*, Д. В. Стась\*\*,  
В. И. Овчаренко\*, Р. З. Сагдеев\*

*Российская академия наук, Сибирское отделение*

\*Институт “Международный томографический центр”, Новосибирск

\*\*Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

*E-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru*

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

Исследованы строение и магнитные свойства нитронилнитроксильного радикала на основе бензоимидазола, содержащего пиразольный заместитель в боковой цепи.

Взаимодействие между  $\pi$ -системами органических радикалов благоприятно для формирования “стопок” обменно-связанных кластеров [1]. Поскольку такие взаимодействия могут быть значительными в твердых фазах парамагнетиков, образованных молекулами “плоских” нитроксидов, это может быть использовано для направленного воздействия на упаковку парамагнитных молекул в кристалле и конструирования чисто органических молекулярных магнетиков [2, 3]. Поэтому, несмотря на синтетические трудности работы с кинетически малоустойчивыми молекулами “плоских” нитроксидов, предпринимаются попытки выделения соединений данного типа в виде кристаллических фаз. Круг известных исследованных соединений ограничен 2-фенилбензоимидазол-3-оксид-1-оксидом [4] и его галоген- и цианопроизводными [5] (рис. 1).

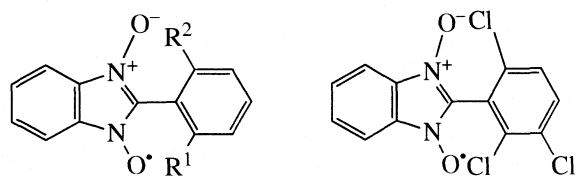
В настоящей работе мы изучили возможность введения пиразольного цикла в положение 2 бензоимидазол-3-оксид-1-оксила. Формально такой нитроксид **1** можно представить в виде двух связанных  $\pi$ -систем, одна из которых способна проявлять  $\pi$ -электронодонорный, а другая –  $\pi$ -электроноакцепторный характер (рис. 2). В этом случае при кристаллизации **1** можно ожидать образования твердых фаз, образованных либо димерами (А), либо, что представляло наибольший интерес, бесконечными цепями (один из возможных мотивов подобной цепи на рис. 2 обозначен буквой В).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  образцов, запрессованных в таблетки с KBr, записаны на спектрофотометре VECTOR-22 фирмы “Bruker”.

Температуры плавления определены на микроаналитическом столике “Voetius”. Микроанализы выполнены на анализаторе “Carlo Erba 1106” в Новосибирском институте органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова.

2-(1-Этил-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол-3-оксид-1-оксид (**1**) синтезировали путем взаимодействия диоксида **2** с пиразолкарбальдегидом **3** и последующего окисления циклического гидросиамина **4**. Соблюдение специальных предосторожностей, предполагающих очистку получаемого при синтезе раствора **1** от примесей так, как это описано ниже, позволило получить его в виде монокристаллов, кинетическая устойчивость которых оказалась достаточной для определения молекулярной и кристаллической структуры соединения.



$R^1, R^2 = \text{H, F, Cl}; R^1 = \text{Cl}, R^2 = \text{F}$

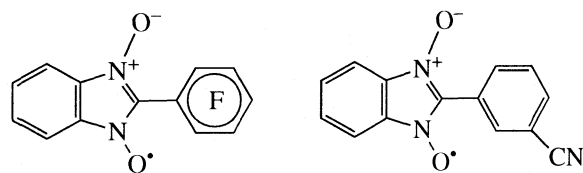
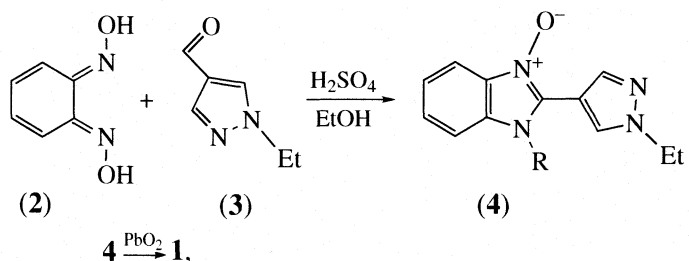


Рис. 1. Спин-меченые производные 2-фенилбензоимидазола.



где R = OH (4), O (1).

1-Гидрокси-2-(1-этил-1H-пиразол-4-ил)-1H-бензо[d]имидазол-3-оксид (4). Раствор диоксида *o*-бензохинона [6] (200 мг, 1.45 ммоль), 1-этил-1H-пиразол-4-карбальдегида [7] (200 мг, 1.61 ммоль) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 мг, 0.20 ммоль) в 15 мл EtOH перемешивали при кипении в течение 7 суток. При этом происходило постепенное выпадение осадка серого цвета, который после охлаждения реакционной смеси отфильтровывали. Промывали его бензолом, затем гексаном. Сушили на воздухе. Выход 90 мг (25%), т. пл. 235–238°C. ИК-спектр: 545, 736, 1005, 1107, 1149, 1182, 1353, 1441, 1490, 1607, 3080, 3129 см<sup>-1</sup>. Найдено (%): C, 58.2; H, 5.0; N, 22.6. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 59.0; H, 5.0; N, 22.9.

2-(1-Этил-1H-пиразол-4-ил)-1H-бензо[d]имидазол-3-оксид-1-оксил (1) синтезировали по методике, сходной с получением 2-фенил-1H-бензо[d]имидазол-3-оксид-1-оксила [4]. Суспензию 4 (100 мг, 0.41 ммоль) и PbO<sub>2</sub> (500 мг, 2.09 ммоль) в 2.5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали в течение 15 мин, после чего выдерживали реакционную смесь до осаждения взвеси. Маточный раствор, окрашенный в желто-зеленый цвет, осторожно декантировали на плотный фильтр (пористость 16). Фильтрат собирали в плоскодонную колбу на 50 мл, содержащую *n*-гептан (10 мл). Эту последовательность операций с оставшимся осадком повторяли 10 раз. Объединенный фильтрат упаривали при температуре бани 23–27°C до начала помутнения, после чего его еще раз фильтровывали через плотный

фильтр и выдерживали фильтрат в открытой колбе при ~5°C в течение двух суток. Выпавший осадок отфильтровали и вносили в смесь CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 мл) с *n*-гептаном (3 мл). Полученную суспензию вновь профильтровывали, и выдерживали полученный фильтрат в открытой колбе при ~5°C в течение двух суток. Образовавшиеся игольчатые кристаллы 1 темно-зеленого цвета, пригодные для рентгеноструктурного исследования, отфильтровывали. Выход 20 мг (20%), разлагается при температуре >130°C. Найдено (%): C, 59.1; H, 4.6; N, 22.6. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 59.3; H, 4.6; N, 23.0.

Рентгенодифракционные эксперименты выполняли на приборе SMART APEX CCD (Bruker AXS) (MoK<sub>α</sub>, λ = 0.71073 Å, T = 295 K, поглощение учитывали по программе Bruker SADABS, версия 2.10). Структуру решали прямыми методами, уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения всех атомов H находили из серии разностных синтезов электронной плотности и уточняли в изотропном приближении. Все расчеты по решению и уточнению структур проводили по комплексу программ Bruker Shelxtl Version 6.14. Кристаллы 1 триклинные, пространственная группа P1, a = 4.486(2) Å, b = 7.510(3) Å, c = 8.847(3) Å, α = 93.174(6)°, β = 102.290(6)°, γ = 97.026(6)°, V = 288.0(2) Å<sup>3</sup>; Z = 1; 2181 измеренных отражений (2.36 < θ < 23.44°), из них 1561 с I > 2σ(I), ρ<sub>calc</sub> = 1.402 г см<sup>-3</sup>, μ = 1.00 см<sup>-1</sup>, R<sub>1</sub> = 0.0411, wR<sub>2</sub> = 0.0993. (Кристаллографические данные нитроксила 1 были внесены в Кембриджский банк

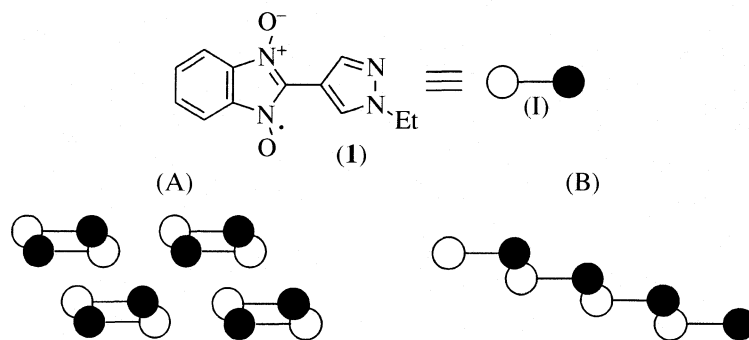


Рис. 2. Упрощенное представление 1 как связанной комбинации двух π-систем I и возможные мотивы упаковки нитроксила: в виде димеров (A) и цепи (B).

Константы СТВ (мТ) по данным ТФП-расчетов с использованием функционалов PBE и PBE0 в базисе EPR-III

Атом	Кристаллическая структура		В толуоле		
	PBE	PBE0	PBE	PBE0	Опыт
N1	0.126	0.316	0.156	0.348	0.443
N2	0.135	0.331	0.156	0.348	0.443
N3	-0.001	0.008	-0.001	0.007	<0.01
N4	-0.004	-0.011	-0.005	-0.010	<0.01
H2	-0.065	-0.074	-0.094	-0.104	0.098
H5	-0.084	-0.103	-0.098	-0.113	0.098
H3	-0.073	-0.079	-0.079	-0.084	0.072
H4	-0.059	-0.057	-0.075	-0.075	0.072
H9	0.020	0.067	0.027	0.076	0.031
H12	0.030	0.100	0.040	0.117	0.047

Примечание. Нумерация атомов в молекуле **1** соответствует рис. 3а.

кристаллографических данных под номером CCDC 619079.)

Спектры стационарного ЭПР X-диапазона для **1** записывали в разбавленном толуольном растворе при комнатной температуре на спектрометре Bruker EMX и моделировали в пакете Winsim v.0.96 [8].

Магнитные свойства **1** измеряли на SQUID-магнетометре MPMS-5S фирмы Quantum Design в магнитном поле до 5 кЭ в интервале 5–300 К. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости  $\chi$  определяли с учетом диамагнитного вклада, равного  $1.05 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эф}} = \left( \frac{3k}{N_A \beta^2} \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$ , где  $N_A$ ,  $\beta$  и  $k$  – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найдено, что в молекуле **1** все циклы лежат практически в одной плоскости, максимальное отклонение атомов от нее не превышает 0.042 Å. Это отличает **1** от ранее исследованных соединений данной группы. В твердой фазе нитроксидов, изображенных на рис. 1, наименьший угол между бензимидазольным и фенильным фрагментами (10.3°) был зарегистрирован для 2-фенилбензоимидазол-3-оксид-1-оксида [4]. Длины связей N–O немного превышают типичные значения (~1.27 Å) для нитроксидов (рис. 3). В твердой фазе **1** молекулы располагаются слоями (рис. 3б), расстояние между которыми составляет ~3.4 Å. Внутри слоев

кратчайшие расстояния между парамагнитными центрами –O...O– равны 4.321 Å (рис. 3в). Межслоевые расстояния –O...O– больше и составляют не менее 4.486 Å.

Спектр ЭПР высокого разрешения нитроксидов **1** и результат его моделирования показаны на рис. 4. При моделировании не учитывали эффекты второго порядка, что привело к некоторому сдвигу экспериментального и модельного спектра в высокопольной области. Получено:  $A_{2N} = 0.443 \text{ мТ}$ ,  $A_{2H} = 0.098 \text{ мТ}$ ,  $A_{2H} = 0.072 \text{ мТ}$ ,  $A_{1H} = 0.047 \text{ мТ}$ ,  $A_{1H} = 0.031 \text{ мТ}$ , остальные константы менее 0.01 мТ,  $g_{\text{iso}} = 2.0066$ . Точность определения констант СТВ – 0.005 мТ,  $g$ -фактора – 0.0001.

Величина  $g$ -фактора типична для 2-имидазольных нитроксидов. Величины констант СТВ свидетельствуют о значительной делокализации спиновой плотности имидазольного фрагмента в аннелированное бензольное кольцо: константы СТВ на двух парах протонов бензольного кольца (0.098 и 0.072 мТ) достаточно велики, а константы СТВ с ядрами азота имидазольного фрагмента (0.443 мТ) существенно меньше, чем типичные константы в 4,4,5,5-тетраметилзамещенных 2-имидазольных радикалах (0.72–0.77 мТ). Делокализация спиновой плотности в пиразольный фрагмент меньше, чем в аннелированное бензольное кольцо. Бензимидазольный фрагмент практически “симметричен” с точки зрения магниторезонансных параметров; хотя варьирование констант СТВ для двух ядер азотов и двух пар протонов при моделировании велось независимо для каждого ядра пары, их значения оказались одинаковыми внутри каждой пары.

Для подтверждения сделанного отнесения экспериментальных констант СТВ была проведена серия квантово-химических расчетов с использованием метода теории функционала плотности (ТФП). В расчетах использованы градиентный (PBE) и гибридный (PBE0) функционалы, хорошо зарекомендовавшие себя для описания магниторезонансных параметров органических радикальных систем [9]. Расчеты были проведены либо с использованием только данных рентгеноструктурного анализа нитроксидов **1**, либо с дополнительным учетом влияния растворителя на распределение спиновой плотности в радикале. При расчете констант СТВ использовался базисный набор EPR-III; оптимизация геометрии проводилась в базисе 6-31G\*. Влияние растворителя учитывалось в рамках PCM-модели [9]. Результаты квантово-химических расчетов представлены в таблице. Видно, что оптимизация структуры радикала приводит к практически симметричной как геометрической, так и спиновой структуре бензимидазольного фрагмента и позволяет дать однозначное отнесение наблюдаемых констант СТВ.

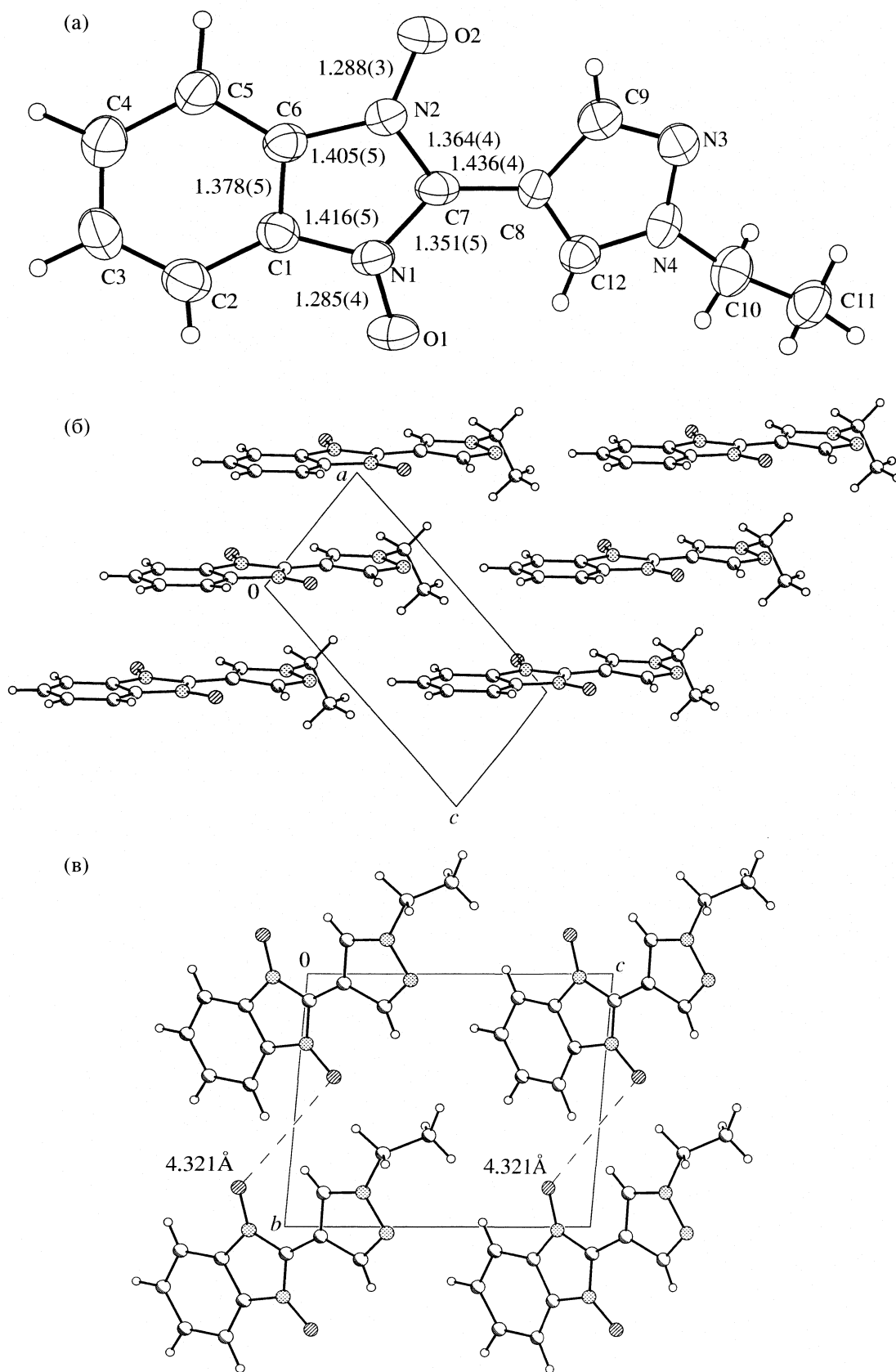


Рис. 3. Структура молекулы (а) и проекции кристаллической структуры 1: б – на плоскости (010), в – (100).

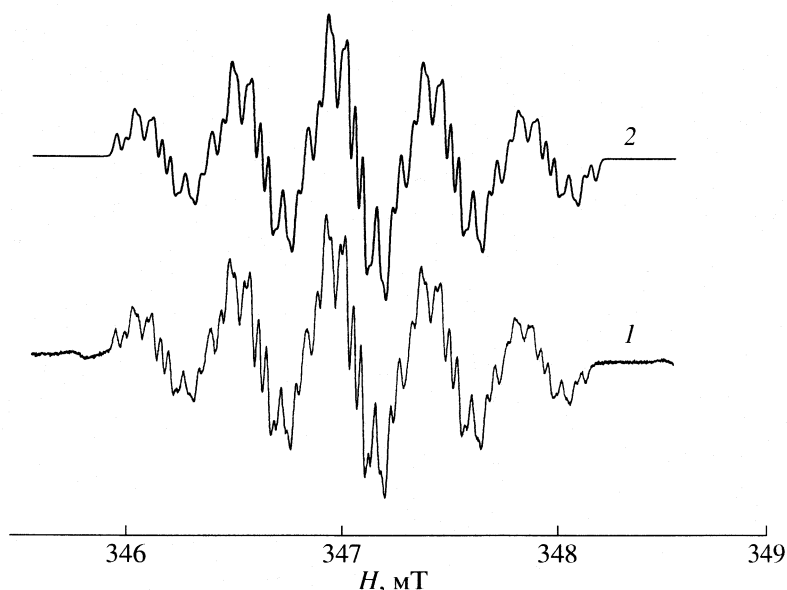


Рис. 4. Экспериментальный (1) и моделированный (2) спектры ЭПР соединения **1** в толуоле при комнатной температуре.

Различие рассчитанных констант СТВ для функционалов РВЕ и РВЕ0 обусловлено присутствием в гибридном функционале РВЕ0 25% примеси точного хартри-фоковского обмена [10]. Расчеты с использованием гибридного функционала позволяют лучше описать спиновую плотность на атомах N нитроксильных групп и, как следствие, дают константу СТВ, близкую к наблюдаемой в эксперименте. С другой стороны, эти расчеты приводят к излишней делокализации спиновой плотности на пиразольное кольцо (см. также [11]). Одновременное же использование как гибридного (РВЕ0), так и градиентного (РВЕ)

функционалов позволяет определить интервал параметров СТВ.

На рис. 5 показана зависимость эффективного магнитного момента от температуры для **1**, измеренная в магнитном поле 0.5 Т. Значение  $\mu_{\text{эф}}$ , составляющее 1.75  $\beta$  при 300 К, близко к чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона. При понижении температуры величина  $\mu_{\text{эф}}$  возрастает до 2.14  $\beta$  при 5 К. Такое поведение  $\mu_{\text{эф}}(T)$  указывает на преимущественные ферромагнитные взаимодействия внутри обменных цепей с расстояниями 4.321 Å между парамагнитными центрами, которые можно выделить на основании данных структурного исследования (рис. 3б).

Для получения значения параметра обмена между парамагнитными центрами ( $J$ ) анализ экспериментальных данных проводили с использованием теоретического выражения для магнитной восприимчивости ферромагнитной цепочки [12] с  $S = 1/2$  (гамильтониан  $H = -2J \sum S_i S_{i+1}$ ):

$$\chi = \frac{N_{\Lambda} g^2 \beta^2}{4kT} \left[ \frac{A}{B} \right]^{2/3},$$

где

$$A = 1.0 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5,$$

$$B = 1.0 + 2.7979916x + 7.0086780x^2 + 8.653644x^3 + 4.5743114x^4.$$

В результате процедуры оптимизации получены следующие параметры теоретической кривой (сплошная линия на рис. 5):  $g = 2.025$  и  $J = +0.64 \text{ см}^{-1}$ .

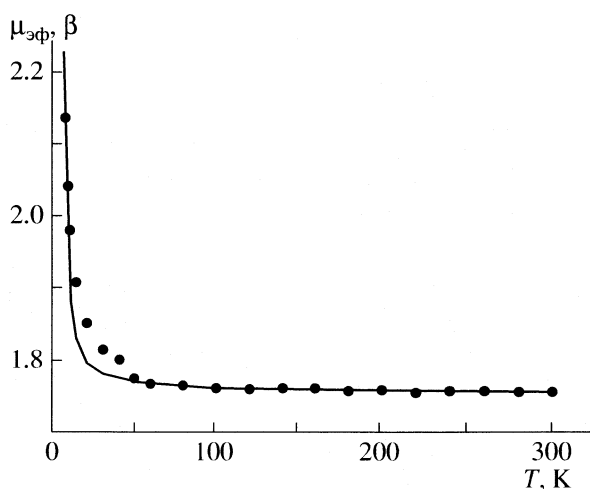


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) зависимости эффективного магнитного момента от температуры для **1**.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан синтез кинетически устойчивого в обычных условиях 2-(1-этил-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол-3-оксид-1-оксила, в молекуле которого нитронилнитроксильный фрагмент аннелирован к фенильному кольцу. На это кольцо делокализована существенная часть электронной спиновой плотности. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов радикала показало, что твердая фаза соединения образована слоями "плоских" молекул (бензимидазольный и пиразольный циклы копланарны). В твердой фазе **1** присутствуют обменные каналы с доминирующим обменным взаимодействием ферромагнитного характера между неспаренными электронами парамагнитных центров. В отличие от исследованных ранее нитронилнитроксидов данного типа, **1** содержит в своей структуре донорный атом N, что может быть использовано для эффективного связывания радикала в комплекс с ионами металлов.

Авторы благодарны А.И. Круппе за помощь в интерпретации спектров ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, СО РАН, Государственной программы поддержки ведущих научных школ (НШ № 4821.2006.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32305, № 06-03-

08004, № 06-03-32157, № 06-03-32742, 06-03-32062).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnetic Properties of Organic Materials/Ed. by P.M. Lahti. N.Y.: Marcel Dekker, 1999. P. 1–728.
2. Nishizawa M., Shiomi D., Sato K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 503.
3. Izuoka A., Fukada M., Kumai R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2609.
4. Kusaba Y., Tamura M., Hosokoshi Y. et al. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 8. P. 1377.
5. Zakrassov A., Shteiman V., Sheynin Y. et al. // Ibid. 2004. V. 14. P. 1827.
6. Zincke T., Schwarz P. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1899. V. 307. P. 29.
7. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. С. 163.
8. Sviridenko F.B., Stass D.V., Kobzeva T.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 2807.
9. Improta R., Barone V. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1231.
10. Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications / Ed. by M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin. Weinheim. Wiley-VCH, 2004.
11. Matteo A., Adamo C., Cossi M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 159.
12. Barker G.A., Rushbrooke G.S.J., Gillbert H.E. // Phys. Rev. 1964. V. 135A. P. 1272.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ДИНАМИКА АНСАМБЛЯ ПУЗЫРЬКОВ В КАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

© 2007 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации

“Акустический институт им. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 14.09.2006 г.

Получена система уравнений, описывающая динамику пузырьков в кавитационном облаке с учетом взаимодействия пузырьков, которые пульсируют и совершают поступательное движение, кинетики изменения концентрации кавитационных пузырьков, сжимаемости жидкости и фазовых переходов в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости. Рассмотрена роль деформации пузырьков в кавитационном облаке. Установлено, что влиянием бернуллиевого давления можно пренебречь. Показано, что взаимодействие кавитационных пузырьков является весьма существенным фактором, значительно влияющим на динамику пузырьков. Предположено, что существует по крайней мере еще один механизм уменьшения интенсивности сонолюминесценции из многопузырькового кавитационного поля: весьма высокая эффективность подавления сонолюминесценции может быть дополнительно связана с достижением кумулятивной струей жидкости центральной области кавитационного пузырька, где велика концентрация активных частиц. Показано, что динамика пузырьков в кавитационном поле не только связана с расширением и сжатием кавитационных пузырьков в акустическом поле, но она во многом определяется их взаимодействием, поступательным движением пузырьков, деформацией, а также влиянием кумулятивных струй, пронизывающих пузырьки.

Анализ физических и физико-химических эффектов в жидкости, возникающих в акустических полях, показал, что многие из них связаны с кавитацией [1, 2]. Разработка системы уравнений, описывающих движение пузырька в кавитационном облаке, является весьма сложной и пока нерешенной задачей физики кавитационных явлений. Такого рода попытки предпринимались неоднократно [3, 4] в связи с большой научной и практической важностью этой проблемы. В 70-х годах решение этой задачи представлялось делом весьма отдаленного будущего. На начальном этапе, когда уже были получены основные уравнения динамики одиночного кавитационного пузырька, было непонятно, каким образом можно одновременно учитывать кинетику изменения концентрации кавитационных пузырьков, сжимаемость жидкости, теплообмен, массообмен и фазовые переходы в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости. Дальнейшие исследования показали, что задача гораздо сложнее, чем представлялось раньше, и необходимо дополнительно учитывать взаимодействие пузырьков, их деформацию, поступательное движение пузырьков, их взаимодействие с кумулятивными струями, а также особенности пространственного распределения пузырьков в кавитационном поле. Несмотря на значительное усложнение первоначальной задачи,

работы, выполненные в последнее десятилетие [5, 6], позволили значительно приблизиться к ее решению.

В настоящей работе рассматривается современное состояние проблемы исследования динамики пузырьков в кавитационном облаке и представлена более полная система уравнений, описывающая их движение и взаимодействие в многопузырьковом кавитационном поле.

До последнего времени считалось, что основным фактором, влияющим на взаимодействие кавитационных пузырьков, является бернуллиево давление [4]. Однако дальнейший теоретический анализ [5, 6] показал, что гораздо более важным фактором является поступательное движение и взаимодействие пульсирующих пузырьков. Согласно полученным результатам, эффектом взаимодействия пузырьков пренебречь нельзя, так как оно является весьма существенным фактором. Поэтому различные уравнения динамики одиночного кавитационного пузырька (Рэля – Плесета, Нолтинга – Непайраса, Келера – Миксиса и др.), в которых не учитывается взаимодействие пузырьков, могут применяться лишь для описания пульсаций *одиночного* кавитационного пузырька в специальных условиях стоячей волны, когда пузырек неподвижен, например, при исследовании однопузырьковой сонолюминесценции (СЛ) [7, 8].

Но эти уравнения в принципе не применимы для описания движения пузырька в кавитационном облаке, содержащем многие тысячи пульсирующих пузырьков.

В работе [6] мы показали, что сжатие пузырька, колеблющегося в поле бегущей гармонической волны, значительно демпфируется его поступательным движением – при этом происходит “перекачка” части энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения в направлении распространения бегущей волны. Для описания *реального перемещения* пузырька использование обычно применяемой усредненной за период силы Бьеркнеса некорректно, так как радиус, а, следовательно, и присоединенная масса пузырька, изменяются во времени [5].

#### Модель движения ансамбля кавитационных пузырьков в ультразвуковом поле

В работе [6] получены уравнения динамики пузырька в кавитационном облаке с учетом взаимодействия пульсирующих и совершающих поступательное движение пузырьков. Если рассматривать элемент кавитационной области  $dV$ , малый по сравнению с объемом  $\lambda^3$ , характеризуемым длиной акустической волны, но большим по сравнению с максимальным объемом кавитационного пузырька  $R_m^3$ , так что

$$\lambda^3 \gg dV \gg R_m^3,$$

пузырьки внутри этого элемента объема движутся синфазно. При непосредственном определении средней поступательной скорости пузырька  $\langle u \rangle(t)$ , а также при учете неравновесности процессов испарения и конденсации, получена система уравнений, описывающая взаимодействие пузырьков в кавитационном облаке [6].

При этом использовались следующие упрощающие предположения:

1) пузырьки считались неразличимыми и сохраняющими сферическую форму в течение всего периода колебаний (иными словами, деформацией пузырьков на данном этапе мы были вынуждены пренебречь);

2) считалось, что пузырьки распределены равномерно во всем объеме сжимаемой жидкости;

3) размеры пузырьков и характер их изменения в течение периода колебаний считались одинаковыми.

*Термодинамические параметры для парогазовой смеси* в кавитационном пузырьке подчиняются уравнению состояния Ван-дер-Ваальса [9, 10]:

$$(p_g + p_s) (4\pi r^3/3 - Nb) = RT, \quad (1)$$

где  $p_g$  и  $p_s$  – давления газа и пара внутри кавитационного пузырька,  $r$  – радиус пузырька,  $T$  – темпе-

ратура,  $N$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $b$  – постоянная Ван-дер-Ваальса. Слагаемое, описывающее силы притяжения между молекулами парогазовой смеси, не выписано, поскольку оно пренебрежимо мало.

*Концентрация кавитационных пузырьков*  $n(t)$  описывается формулой, полученной в [11]:

$$dn/dt = n(j - 1)/(iT_0) - k_B n^2, \quad (2)$$

где  $j$  – число осколков, на которые расщепляется при сжатии один кавитационный пузырек,  $i$  – среднее число пульсаций кавитационного пузырька до его расщепления,  $k_B$  – константа скорости коалесценции пузырьков.

*Давление парогазовой смеси внутри пузырька* как при растяжении, так и при его сжатии, согласно [12], должно описываться общей формулой:

$$p_g + p_v = \left( p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left( \frac{r_0^3}{r^3 - b^3} \right)^\gamma + p_s, \quad (3)$$

где  $r_0$  – начальный радиус,  $p_{g0}$  и  $p_s$  – давление газа при  $t = 0$  и давление насыщенного пара при неизменной температуре жидкости  $T_\infty$ . При изотермическом растяжении  $\gamma = 1$ , а при сжатии, которое считается адиабатическим,  $\gamma$  равно отношению теплоемкостей при постоянных давлении и объеме. Однако в случае использования формулы (3) максимальная температура  $T_{\max}$  не зависела от температуры жидкости  $T_\infty$ , что противоречило многочисленным экспериментальным данным. В нашей работе [13] показано, что формула (3) справедлива только для расширения пузырька, а при быстром сжатии испарение и конденсация не успевают происходить, и пар ведет себя, как газ. Соответственно, давление парожидкостной смеси в пузырьке подчиняется уточненному уравнению [13]:

$$p_s + p_v = \left[ \left( p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left( \frac{r_0}{R_m} \right)^3 + p_s \right] \left( \frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma. \quad (4)$$

При использовании уравнения (4) зависимость  $T_{\max}$  от  $T_\infty$  соответствует экспериментальным данным. Корректность условия (4) была подтверждена численными расчетами [13].

*Теплообмен и массопередачу*, в принципе, можно учесть достаточно просто [14], для решения этих вопросов нет принципиальных трудностей, и, помимо увеличения объема вычислений, это не представляет существенной проблемы. Поэтому в дальнейшем влияние этих факторов в данной работе мы рассматривать не будем.

В настоящее время при разработке системы уравнений, описывающих динамику пузырька в кавитационном поле, наиболее сложной и пока нерешенной задачей является *учет деформаций* кавитационных пузырьков. Как показали исследова-

ния последних лет, деформация весьма существенно влияет на динамику даже одиночного пузырька. Во-первых, отсутствие сферической симметрии кавитационного пузырька существенно влияет на структуру решения и приводит к значительному увеличению минимального размера кавитационного пузырька и, следовательно, к уменьшению максимально достижимой температуры  $T_{\max}$ . Во-вторых, экспериментальные исследования показали, что кумулятивные струи могут проникать внутрь кавитационного пузырька. Пока нет принципиальных подходов для аналитического решения проблемы деформации кавитационных пузырьков, хотя опубликован ряд работ [15, 16] в этом направлении. Кроме того, отсутствуют подходы к решению проблемы пространственно-временного распределения пузырьков в кавитационном поле. Однако она, по-видимому, незначительно влияет на общее решение – ведь очень часто рассматривается, например, движение и тепломассообмен частиц жидкости в потоке без учета их пространственно-временного распределения.

С учетом изложенных соображений, для динамики многопузырькового кавитационного поля можно записать следующую систему уравнений (А):

$$\left\{ \begin{aligned} & r\dot{r}\left(1 - \frac{\dot{r}}{c_0}\right) + \frac{3}{2}\dot{r}^2\left(1 - \frac{\dot{r}}{3c_0}\right) + \frac{u_2^2}{4} + \frac{1}{6}r_2\dot{u}_2 + \frac{\dot{r}_2 u_2}{2} = \\ & = \frac{1}{\rho_L}\left(1 + \frac{\dot{r}}{c_0}\right)\left(p_\infty^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) + p_1^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) + \right. \\ & \quad \left. + p_2^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) - p_b(t)\right) + \frac{r}{\rho_L c_0} \frac{dp_b(t)}{dt}, \\ & \langle \mathbf{u}^i \rangle_T = \\ & = \left\langle \frac{1}{V} \left( -\frac{2}{\rho_L} \int_0^t (\mathbf{F}_1^i(\tau) + \mathbf{F}_2^i(\tau) + \mathbf{F}_{\text{vis}}^i(\tau)) d\tau + \mathbf{u}(0) V^i(0) \right) \right\rangle, \\ & \mathbf{F}_1^i(\tau) = -\nabla(p_\infty(x_i, \tau)) V^i(\tau), \\ & \mathbf{F}_2^i(\tau) = -\frac{\rho_L V_i(\tau)}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left( \frac{\ddot{V}_j(\tau) \mathbf{H}_{ij}}{|\mathbf{H}_{ij}|^3} \right), \\ & \mathbf{F}_{\text{vis}}^i(\tau) = 4\pi\mu(\mathbf{u}_\infty - \mathbf{u}(\tau))r, \end{aligned} \right. \quad (5)$$

которая решается совместно с уравнениями (1), (2), (4).

В этих уравнениях  $p_\infty$  – давление, создаваемое акустическими волнами и гидродинамическими потоками,  $u$  – скорость поступательного движения кавитационного пузырька,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $\mu$  – коэффициент вязкости жидкости,  $F_{\text{vis}}^i$  – вязкостная сила,  $F_1^i$  и  $F_2^i$  – текущие значения сил взаимодействия пузырьков с акустическим полем и с другими пузырьками соот-

ветственно в момент времени  $\tau$ ,  $\mathbf{H}_y$  – вектор, направленный от  $i$ -го пузырька к  $j$ -му,  $c_0$  – скорость звука,  $\rho_L$  – плотность жидкости,  $V$  – объем пузырька, рассчитанный по уравнению (5) Келера – Миксиса.

При быстром сжатии пузырька происходит “перекачка” части энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения в направлении поступательного импульса. Наиболее выражен этот эффект при максимальной радиальной скорости стенки пузырька, при  $r \rightarrow R_{\min}$ . При этом естественно ожидать уменьшения максимальных параметров в пузырьке в момент наибольшего сжатия. В отличие от усредненной по периоду колебаний  $T_0$  силы Бьеркнеса [17], полученные нами [5, 6] выражения для сил  $F_1^i$  и  $F_2^i$  представляют собой *мгновенные* значения сил взаимодействия пузырьков в момент времени  $\tau$ , которые качественно отличаются от сил Бьеркнеса, и обладают иными свойствами (здесь  $\tau < T_0$ ).

Решение уравнения (1), описывающего в общем виде кинетику изменения концентрации кавитационных пузырьков, можно представить следующим образом [1, 11]:

$$n(t) = n_\infty n_0 / (n_0 + n_\infty \exp(-n_\infty k_B t)). \quad (10)$$

При  $t \rightarrow \infty$  концентрация кавитационных пузырьков приближается к стационарной:  $n \rightarrow n_\infty$ . В [1] получена следующая формула для стационарной концентрации кавитационных пузырьков:

$$n_\infty = (j - 1) / (ik_B T_0), \quad (11)$$

где  $k_B = 0.5 S_{\text{eff}} \langle u \rangle$  [13]. Здесь  $S_{\text{eff}}$  – эффективное сечение столкновений пузырьков (оно определяется расстоянием между пузырьками  $l_{\text{eff}}$ , при котором их коалесценция происходит за время, меньшее периода акустических колебаний). В работе [13] мы приближенно рассчитывали  $k_B$  для соударения не взаимодействующих пузырьков постоянного среднего радиуса  $\langle r \rangle$ . Согласно уточненному расчету, коалесценция пульсирующих пузырьков происходит, если  $l_{\text{eff}} \approx (4-6)R_{\max}$ ; поэтому  $S_{\text{eff}} \approx 25\pi R_{\max}^2$ .

С учетом того, что стационарная концентрация пузырьков в кавитационном поле устанавливается за десятки периодов, т.е. за малые доли секунды, можно в системе уравнений (А) с полным основанием  $n$  заменить на  $n_\infty$ . Поэтому, незначительно изменяя общность полученных уравнений, можно рассматривать динамику стационарных кавитационных пузырьков в вязкой несжимаемой жидко-

сти. При этом система (А) уравнений (1), (2), (4), (5)–(9) существенно упрощается (система (Б)):

$$n_\infty = (j - 1)/(0.5S_{\text{eff}}\langle u \rangle iT_0), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{u_2^2}{4} + \frac{1}{6}r_2\dot{u}_2 + \frac{\dot{r}_2u_2}{2} = \\ = \frac{p_\infty^i + p_1^i + p_2^i - p_b(t)}{\rho_L}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\langle \mathbf{u}^i \rangle_T = \left\langle \frac{1}{V} \left( -\frac{2}{\rho_L} \int_0^t (\mathbf{F}_1^i(\tau) + \mathbf{F}_2^i(\tau) + \mathbf{F}_{\text{vis}}^i(\tau)) d\tau + \mathbf{u}(0) V^i(0) \right) \right\rangle, \quad (14)$$

$$\mathbf{F}_1^i(\tau) = -\nabla(p_\infty(x_j, \tau))V^i(\tau), \quad (15)$$

$$\mathbf{F}_2^i(\tau) = -\frac{\rho_L V_i(\tau)}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left( \frac{\ddot{V}_j(\tau) \mathbf{H}_{ij}}{|\mathbf{H}_{ij}|^3} \right), \quad (16)$$

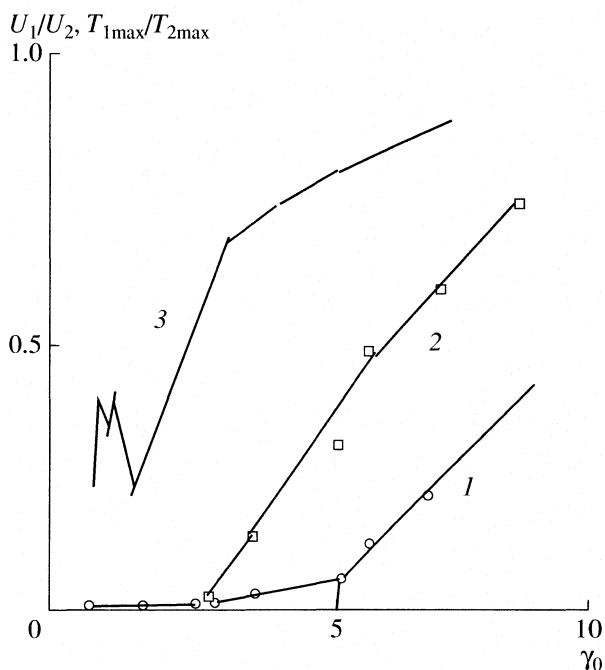
$$\mathbf{F}_{\text{vis}}^i(\tau) = 4\pi\mu(\mathbf{u}_\infty - \mathbf{u}(\tau))r, \quad (17)$$

которая решается совместно с уравнениями (1), (4).

*Учет взаимодействия кавитационных пузырьков между собой и с твердой поверхностью*

Не имея возможности регистрировать параметры отдельного пузырька в облаке практически неразличимых кавитационных пузырьков, в настоящее время часто используют параметры, полученные при исследовании лазерной кавитации, когда в жидкости пульсирует один или несколько (заранее известное количество) кавитационных пузырьков. В работе [18] экспериментально изучалась зависимость потока СЛ из лазерного пузырька от расстояния  $l$  от центра этого пузырька до твердой поверхности. Близость твердой стенки к пузырьку характеризовалась отношением  $\gamma_0 \equiv l/R_{\text{max}}$  (здесь  $R_{\text{max}}$  – максимальный радиус кавитационного пузырька). Оказалось, что интенсивность СЛ резко уменьшалась по мере приближения лазерного пузырька к твердой поверхности вследствие увеличения деформации поверхности пузырька и возрастания скорости его поступательного движения, причем при  $\gamma_0 \leq \gamma_{\text{cr}} = 3.7$ , в пределах чувствительности регистрирующего устройства, СЛ прекращалась [18].

На рисунке представлены отношения интенсивностей СЛ  $U_1/U_2$  [18] (кривая 1), а также отношения максимальных температур  $T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}}$  (кривая 2), рассчитанные на основании экспериментальных данных [18], и результаты теоретического анализа



Отношения интенсивностей СЛ  $U_1/U_2$  [18] (1) и максимальных температур  $T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}}$  (2), рассчитанные на основании экспериментальных данных [18], а также результаты теоретического анализа изменения  $T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}}$  для величины безразмерного давления  $\alpha = 500$  (3) [16] в зависимости от близости кавитационного пузырька к твердой поверхности  $\gamma_0$ .

изменения  $T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}}$  для безразмерного давления  $\alpha = 500$  (кривая 3) [16] в зависимости от параметра расстояния кавитационного пузырька до твердой поверхности  $\gamma_0$ . Отношению интенсивностей СЛ соответствует приблизительное отношение температур  $U_1/U_2 \approx \sigma T_{1\text{max}}^4 S_1 / \sigma T_{2\text{max}}^4 S_2$  (здесь  $\sigma$  – коэффициент излучения Вина,  $S_1$  и  $S_2$  – поверхности кавитационных пузырьков в момент излучения света). Поэтому при  $S_1 \approx S_2 - T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}} \approx (U_1/U_2)^{1/4}$ . Для того, чтобы можно было приблизительно сопоставлять кривые 3 и 2 на рисунке, мы пересчитали отношение потоков СЛ –  $U_1/U_2$  на отношение максимальных температур (кривая 2).

Необходимо отметить, что отношение  $T_{1\text{max}}/T_{2\text{max}}$ , а также  $U_1/U_2$ , при увеличении  $\gamma_0$  стремится к единице. Сопоставление кривых 2 и 3 на рисунке показывает, что существует большая область экспериментальных условий (между кривыми 2 и 3), где экспериментально наблюдаемое уменьшение интенсивности СЛ происходит гораздо более эффективно, чем при теоретическом расчете (рисунок, кривая 3): резкое уменьшение потока СЛ осуществляется при условиях, когда пузырек находится намного дальше от твердой поверхности – не при  $\gamma_{\text{cr}} \approx 1.5$ , а уже при  $\gamma_{\text{cr}} = 3.7$ , и соответственно при значительно больших величинах индекса кавитации (индексом кавитации

называют отношение суммарного максимального объема пузырьков к объему кавитационного облака)  $K = K_{cr}$ . Какова причина столь эффективно подавления СЛ в присутствии твердой стенки или в присутствии других пузырьков?

Согласно результатам проведенных экспериментов [18], взаимодействие между двумя одинаковыми пульсирующими пузырьками осуществляется вдвое более эффективно, чем между пузырьком и твердой поверхностью. Свечение при сжатии пузырьков отсутствует, если расстояние между ними не превышает  $7.4R_{max}$ . В результате анализа этих экспериментальных данных, в [13] нами получена формула для критического индекса кавитации  $K_{cr}$ , при котором в многопузырьковом кавитационном поле практически отсутствуют СЛ и высокие температуры:

$$K_{cr} = (2\gamma_{cr})^{-3}. \quad (18)$$

Индекс кавитации можно связать со стационарной концентрацией  $n_{\infty}$  кавитационных пузырьков:

$K = (4/3)\pi R_{max}^3 n_{\infty}$ . С учетом формулы (18), критическую стационарную концентрацию пузырьков, ниже которой могут наблюдаться СЛ и звукохимические реакции, можно представить в виде формулы:

$$n_{\infty}^{cr} \leq \frac{3}{32\pi(\gamma_{cr}R_{max})^3}. \quad (19)$$

Например, при  $R_{max} \approx 100$  мкм –  $n_{\infty}^{cr} \leq 600$  пузырьков/см<sup>3</sup>. В умеренных акустических полях концентрация кавитационных пузырьков составляет  $10^3$ – $10^5$  см<sup>-3</sup>. Иными словами, уже при сравнительно небольшой концентрации кавитационных пузырьков поток СЛ и скорость звукохимических реакций должны резко уменьшаться.

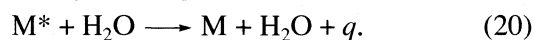
Проведенный анализ показал, что даже при учете взаимодействия пузырьков для  $T_{max}$  получаются сильно завышенные значения по сравнению с зависимостью  $U(\gamma)$ , полученной в работе [11]. Обычно для воды при умеренной интенсивности ультразвука  $K_{cr} = 1.7 \times 10^{-3}$ , что на два порядка меньше величины  $K_{cr}^{берн} = 0.125$ , полученной в работе Розенберга [4] на основе учета только бернуллиевого давления. Согласно многочисленным экспериментам, при умеренной интенсивности и развитой кавитации в воде  $K \sim 0.01$ – $0.90$  [4], что значительно превышает критический индекс кавитации, т.е.  $K \gg K_{cr}$ . Таким образом, основным действующим механизмом является не бернуллиево давление, которым можно пренебречь, а поступательное движение и взаимодействие деформированных пульсирующих пузырьков.

Поскольку в кавитационном облаке число пузырьков весьма велико, все они должны быть деформированы и сильно взаимодействовать друг с

другом. Действительно, анализ [19] скоростных голографических кинокадров кавитационного облака, полученных в работе [20] (частота ультразвука – 22 кГц) показал, что практически все кавитационные пузырьки являются *деформированными*. Поэтому рассчитанная на основе динамической теории кавитации  $T_{max}$  должна быть невелика, и соответственно максимальная температура в пузырьке, который совершает движение в кавитационном облаке, должна быть значительно меньше, чем  $T_{max}$  для одиночного неподвижного кавитационного пузырька [17].

Многочисленные высокоскоростные кинограммы показали, что кумулятивные струи могут проникать внутрь кавитационного пузырька [21], который приобретает тороидальную форму. Поэтому можно предположить, что существует *по крайней мере один важный механизм* уменьшения интенсивности СЛ в многопузырьковом кавитационном поле: весьма высокая эффективность подавления СЛ может быть дополнительно связана с достижением сравнительно холодной кумулятивной струей жидкости центральной области кавитационного пузырька, где велика концентрация активных частиц. При этом достижение критической величины отношения  $\gamma_{cr}$  (или соответственно критического индекса кавитации  $K_{cr}$ ) соответствует моменту достижения концом кумулятивной струи центральной части кавитационного пузырька. Несмотря на то, что рассчитать  $T_{max}$  для пузырьков в кавитационном облаке пока не удается, можно полагать (из оценок  $K_{cr}$ ), что  $T_{max}$  реально не превышает 1000 К [13].

При попадании кумулятивной струи внутрь кавитационного пузырька должна резко возрастать роль тушения электронно-возбужденных состояний  $M^*$  молекулами  $H_2O$ :



В [22] показано, что в рамках тепловых теорий невозможно объяснить возникновение в *умеренных звуковых полях* полос в спектре СЛ, даже при достижении  $T_{max} \approx 4000$ – $6000$  К, и поэтому естественно предположить электрический механизм возникновения СЛ в кавитационном облаке [1, 2].

Результаты численного интегрирования системы уравнений (Б) показали, что получаются решения, в которых параметры пузырьков и их координаты постоянно изменяются во времени, и нет “стационарного”, устойчивого в течение достаточного времени, состояния пузырькового поля, к которому могла бы стремиться система. Полученные уравнения не позволяют точно рассчитать максимальную температуру для конкретных, определенных параметров кавитационного пузырька. Причина этого состоит в том, что слишком большое число трудно определимых начальных параметров (начальный радиус, концентрация пузырьков, размеры и число осколочных пузырьков и

т.д.), изменяются в широких пределах. Во многих случаях при малейших изменениях условий эксперимента  $T_{\max}$  варьирует в широких пределах, в том числе – даже при переходе от одного пузырька к другому для многопузырькового кавитационного поля.

В результате интенсификации эффекта тушения СЛ должны резко уменьшиться поток СЛ и, по-видимому, вероятность возникновения звукохимических реакций при значительном увеличении концентрации кавитационных пузырьков или при их приближении к твердой поверхности.

С учетом возникновения многочисленных малых пульсаций пузырьков (“отскоков”),  $T_{\max}$  зависит нелинейно от амплитуды звукового давления  $p_m$ , но это не противоречит экспериментам, в которых получена линейная зависимость скорости синтеза  $w$ , например  $\text{NO}_2^-$ , от интенсивности  $I$  [23]. Это дает возможность решить вопрос о причине линейной зависимости  $w(I)$ , или  $w(p_m)$ : при увеличении  $I$  энергия, выделяющаяся в одном кавитационном пузырьке,  $E_1(I)$  быстро достигает насыщения, а линейная зависимость  $w(p_m)$ , или  $w(I)$  обусловлена линейной зависимостью стационарной концентрации пузырьков от интенсивности ультразвука  $n_{\infty}(I)$ .

Анализ полученной системы уравнений для динамики пузырька в облаке кавитационных пузырьков показывает, что кавитационное поле в умеренных звуковых полях не является просто суммой достаточно большого числа пульсирующих синфазно и независимо друг от друга пузырьков, а является сложной системой, между элементами которой существуют многочисленные и достаточно разнообразные связи. Полученные результаты позволяют понять причину различия в динамике “одиночного” и “обычного” пузырьков в кавитационном поле, что приводит к разным механизмам СЛ: сильное “термическое” свечение “одиночного” пузырька и слабое люминесцентное свечение “обычных” пузырьков при электрическом пробое в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-02-16086А, 06-08-01429А, 07-03-01141А, 06-02-16079А) и Государ-

ственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 5242.2006.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon and Breach, 1995. P. 543.
2. Маргулис М.А. // Усп. физ. наук. 2000. № 3. С. 263.
3. Козарко Б.С. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 1331.
4. Розенберг Л.Д. // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 221.
5. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1871.
6. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
7. Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R., Putterman S. // Physics Reports. 1997. V. 281. P. 65.
8. Gaitan D.F., Crum C.C., Church C.C., Roy R.A. // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
9. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 4. С. 478.
10. Маргулис М.А., Максименко Н.А. // Там же. 1991. Т. 319. № 3. С. 656.
11. Маргулис М.А. // Акуст. журн. 1976. Т. 22. С. 261.
12. Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. B63. P. 674.
13. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 553.
14. Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. // Там же. 1982. Т. 56. С. 875.
15. Blake J.R., Keen G.S., Tong R.P., Wilson M. // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.) A. 1999. V. 357. P. 251.
16. Blake J.R., Pearson A., Otto S.R. // Cav 2001. Lect. 004.
17. Bjerknes V.F.K. Fields of Force. N.Y.: Columbia University Press, 1906. V. 173.
18. Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D. // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice. L.: John Wiley and Sons, Inc. 1999. V. 110. P. 295.
19. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 286.
20. Ebeling K.J. // Proc. Soc. Photo-Optic Instrum. Eng. 1980. V. 136. № 2. P. 348.
21. Lindau O., Lauterborn W. // CAV 2001, session A5.001.
22. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Журн. физ. химии. 2007. В печати.
23. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Акуст. журн. 2005. Т. 51. № 6. С. 802.

УДК 536.7

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРФТОР-N-(4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)ПИПЕРИДИНА

© 2007 г. А. И. Дружинина, А. А. Ефимова, Р. М. Варущенко, Н. В. Человская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru, nastiade@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (ПМЦП), определены чистота исследуемого вещества ( $N_1 = 99.66$  мол. %), температура тройной точки ( $T_{\text{tp}} = 293.26$  К) и энтальпия плавления ( $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ = 8.32$  кДж/моль). Калориметрическим методом измерена энтальпия испарения при 298.15 К ( $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(298.15 \text{ К}) = 56.56$  кДж/моль). Сравнительным эбулиометрическим методом определена температурная зависимость давления насыщенного пара ПМЦП в диапазоне 6.2–101.6 кПа. Рассчитаны нормальная температура кипения ( $T_{\text{n.b.}} = 460.74$  К), энтальпии испарения в зависимости от температуры, и критические параметры ПМЦП. Получено согласие величин  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(298.15 \text{ К})$ , определенных калориметрическим и расчетным методами (в пределах погрешностей), что доказывает достоверность этих величин и  $pT$ -параметров, использованных в расчетах.

Перфторированные органические соединения (ПФОС) характеризуются абсолютной биологической инертностью и способны растворять и переносить значительные количества газов, в частности, кислорода и диоксида углерода. Благодаря этим свойствам они нашли широкое применение в биологии и медицине в качестве эффективных газопереносящих сред – искусственных кровезаменителей. Одно из ключевых свойств кровезаменителя – величина давления насыщенного пара ПФОС ( $p_s^{310}$ ) при температуре тела человека (310 К). От величины  $p_s^{310}$ , которая может меняться в пределах 0.16–2.66 кПа, зависят стабильность водной эмульсии перфторуглерода и скорость его выведения из организма. Перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидин (ПМЦП) входит в состав кровезаменителя “Фторосан” (Россия) [1] в смеси с перфтордекалином.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПМЦП синтезирован в ИНЭОС РАН исчерпывающим фторированием 4-метилциклогексилпиперидина трехфтористым кобальтом и очищен ректификационной перегонкой [2]. По данным спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$ , вещество представляло собой смесь конформеров “кресло” (60%) и “ванна” (40%). Хроматографическое разделение их не представлялось возможным из-за близких физико-химических свойств.

Низкотемпературная теплоемкость ПМЦП измерена в полностью автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре, управляемом компьютерно-измерительной системой “Аксамит” АК-6.25, которая осуществляет также сбор и обработку данных для расчета теплоемкости. Устройство установки и методика определений описаны в [3]. Точность измерения теплоемкости составляет 1–2% в области температур 6–20 К, 0.5–1.0% в интервале 20–85 К и 0.2–0.3% при  $T > 85$  К. Теплоемкость ПМЦП ( $C_{s,m}$ ) измеряли при давлении насыщенного пара в области температур 10.3–347.5 К с использованием хладагентов: жидких гелия и азота. Температурная зависимость теплоемкости  $C_{s,m} = f(T)$  содержит термическую аномалию, соответствующую плавлению вещества. Разность теплоемкостей  $C_{p,m} - C_{s,m} = T(\partial V/\partial T)_p(\partial V/\partial T)_s$ , оцененная для жидкости при 298.15 К, находилась в пределах погрешностей определения  $C_{s,m}$  и поэтому не учитывалась во всем исследованном интервале температур.

Чистоту вещества и температуру тройной точки  $T_{\text{tp}}$  определяли калориметрическим методом изучения зависимости равновесной температуры плавления  $T_i$  от обратной величины доли расплава образца  $1/F_i$  [4]. Зависимости  $T_i(1/F_i)$  в двух опытах имеют вогнутую форму (рисунок), что можно объяснить образованием твердого раствора вследствие быстрой кристаллизации вещества.

Обработкой данных методом наименьших квадратов (МНК) получено уравнение прямой:

$$T_i = -0.466(1/F_i) + T_0, \quad R^2 = 0.9359, \quad (1)$$

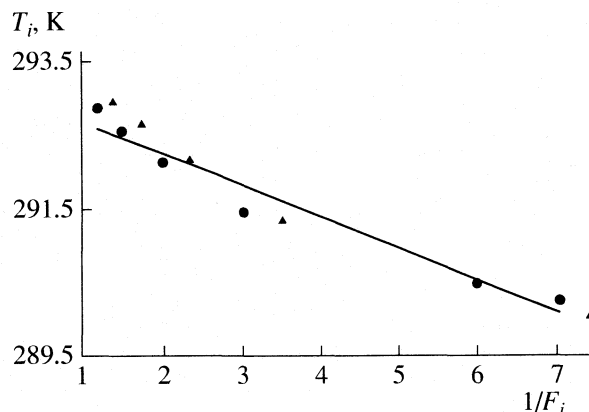
где  $T_0(T_{ip}) = 293.26$  К – температура плавления чистого вещества,  $T_1 = 292.80$  К – температура плавления образца при доле расплава  $F_i = 1$  и  $T_1 - T_0 = -0.46$  К – депрессия  $T_{ip}$ . Мольную долю примесей  $N_2$  определяли методом Смита – Александрова на основе экспериментальных данных  $T_i = f(1/F_i)$  и уравнения для расчета  $N_2$  бинарной системы, образующей твердый раствор [5, 6]:

$$\ln\left(-\frac{dT_i}{d(1/F_i)}\right) = \ln\left\{\frac{N_2(1-k)^2}{A_K}\right\} - k \ln(1/F_i), \quad (2)$$

где  $A_K$  – криоскопическая константа основного вещества,  $k$  – коэффициент распределения примесей между твердой и жидкой фазами системы. Уравнение (2) позволяет определить коэффициент  $k$  непосредственно из экспериментальной зависимости  $T_i = f(1/F_i)$  и рассчитать  $N_2$ . Обработкой экспериментальных данных двух дробных плавлений МНК по (2) получены средние значения  $k = 1.241$  и  $\ln\{(N_2/A_K)(1-k)^2\} = 0.41$ . На основе этих данных и криоскопической константы  $A_K = \Delta_{fus}H_m^\circ/RT_0^2 = 0.011635 \pm 0.00002$ , полученной методом [4], рассчитана мольная доля примесей  $N_2 = 0.0034$  в образце ПМЦП. Погрешность расчета  $N_2 \sim 30\%$ .

Энтальпию плавления ПМЦП ( $\Delta_{fus}H_m^\circ = 8.32$  кДж/моль) определяли калориметрическим методом [3] измерения энергии, введенной в калориметр для фазового превращения вещества с учетом поправок на изменение энтальпий при нагревании нормального (невозмущенного) кристалла, жидкости и пустого калориметра в исследованном интервале температур.

Давление насыщенного пара ПМЦП при разных температурах определяли сравнительным динамическим методом на установке, состоящей из дифференциального эбулиометра для измерения температур кипения ( $T_b$ ) и конденсации ( $T_{cond}$ ) и ртутно-контактного манометра, используемого для автоматического регулирования и определения давления в эбулиометре [7, 8]. Для поддержания постоянного давления, равного давлению насыщенного пара вещества, в эбулиометрическую систему вводили аргон (газ). Температуры  $T_b$  и  $T_{cond}$  измерялись платиновыми термометрами сопротивления ( $R_0 \sim 100$  Ом) при давлениях на контактах манометра, предварительно проградуированного по эталонным веществам: воде (бидистиллят) и *n*-декану (хроматографически чистый), для которых имеются прецизионные *pT*-данные [9, 10]. Температурные измерения автоматизированы с помощью системы АК-6.25, используемой при определении теплоемкостей. Инструментальные



Равновесные температуры плавления  $T_i$  в зависимости от обратной величины мольной доли расплава перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина.

погрешности определения давления и температуры равны  $s_p \leq 26$  Па и  $s_T \leq 0.01$  К соответственно. Объем исследуемой жидкости, необходимый для измерения  $T_b$ , составляет  $6.5$  см<sup>3</sup>, а для измерения температур кипения и конденсации –  $\sim 9$  см<sup>3</sup>.

Температурную зависимость давления насыщенного пара ПМЦП определяли в области температур  $374.19$ – $460.85$  К и давлений  $6.2$ – $101.6$  кПа. Неизменность вещества в процессе эбулиометрических измерений доказана согласованием (в пределах инструментальных погрешностей) значений  $T_b$ , измеренных при одном давлении ( $p = 6.2$  кПа) в начале и в конце эксперимента. Разность между температурами кипения и конденсации при этом давлении  $\Delta T = T_b - T_{cond} = 0.048$  К соответствует III степени чистоты по пятибалльной эбулиометрической шкале чистоты вещества [11], что объясняется наличием  $0.34$  мол. % примесей в веществе (таблица). Данные по температурам кипения и давлению насыщенного пара аппроксимировали аналогично [7, 8] четырехпараметрическим уравнением зависимости  $-RT \ln p = f(T)$ , выведенным на основании уравнения Клаузиуса – Клапейрона, в приближении  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m(r)}^\circ - C_{p,m(j)}^\circ$  – линейная функция  $T$ . Обработку данных проводили МНК с применением ортогональных функций. Окончательные уравнения для давления насыщенного пара и энтальпий испарения сведены для компактности к виду:

$$\ln p[\text{кПа}] = A + B/T + C \ln T + DT, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m, \text{ Дж/моль} = R\{-B - CT + DT^2\} \Delta Z \pm \{\sigma(\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ) + s(\Delta Z)(\Delta_{\text{vap}}H_m)\}, \quad (4)$$

где  $A = 210.05772$ ,  $B = -13500.83$ ,  $C = -30.83011$  и  $D = 28.0834 \times 10^{-3}$  – коэффициенты;  $\Delta Z$  – разность факторов сжимаемости газа и жидкости;  $\sigma(\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ)$  – погрешность расчета энтальпии испарения, обусловленная ошибками *pT*-данных. Ве-

Термодинамические характеристики плавления перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина, полученные методами адиабатической калориметрии (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод	$T_{\text{тр}}, \text{К}$	$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{м}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{м}}^{\circ}, \text{Дж/(К моль)}$	$N_1, \%$	$A_{\text{к}}, \text{К}^{-1}$
АК	$293.26 \pm 0.2$	$8.316 \pm 0.017$	$28.35 \pm 0.06$	$99.66 \pm 0.1$	$0.01164 \pm 2 \times 10^{-5}$
ДСК	$293.7 \pm 0.4$	$8.60 \pm 0.1$	–	$99.57 \pm 0.1$	–

Обозначения:  $T_{\text{тр}}$  – тройная точка;  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{м}}^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{fus}} S_{\text{м}}^{\circ}$  – энтальпия и энтропия плавления;  $A_{\text{к}}$  – криоскопическая постоянная.

личину  $\Delta Z$ , учитывающую отклонение паров от идеальности и изменение объемов фаз при испарении, рассчитывали по формуле:

$$\Delta Z = (p/RT)(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}), \quad (5)$$

где  $V_{\text{ж}}$  и  $V_{\text{г}}$  – объемы жидкости и газа, рассчитанные на основе плотности жидкости [12] и  $pT$ -параметров аналогично [7, 8]; ошибка расчета  $s(\Delta Z)$  оценена ~1%.

Среднеквадратичное отклонение (СКО) значений  $p$ , вычисленных по (3), от экспериментальных  $s_p = 5$  Па находится в пределах погрешностей определения давления. Число значащих цифр коэффициентов выбирали таким образом, чтобы величина СКО не превышала экспериментальных погрешностей давления и температуры.

Энтальпию испарения при 298.15 К определяли компенсационным методом в адиабатическом калориметре с использованием газа-носителя (азот), ускоряющего процесс испарения. Масса вещества, необходимая для проведения серии из 6–8 опытов, составляла 0.5–1 г. Установка и методика определений описаны в [7, 8]. Погрешности энтальпий испарения находятся в пределах 0.2–0.5%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены термодинамические характеристики плавления ПМЦП, полученные методами адиабатической калориметрии и ДСК. Данные о чистоте вещества, температуре тройной точки и энтальпии плавления, полученные этими независимыми методами, согласуются, что доказывает их достоверность.

Нормальная температура кипения ПМЦП ( $T_{\text{н.б.}}$ ), рассчитанная по (3), калориметрическая величина  $\Delta_{\text{вар}} H_{\text{м}}^{\circ}$  при 298.15 К и величины  $\Delta_{\text{вар}} H_{\text{м}}^{\circ}$ , рассчитанные по (4) при 298.15 К и  $T_{\text{н.б.}}$ , приведены ниже:

$T_{\text{н.б.}}, \text{К}$	$460.74 \pm 0.01$
$\Delta_{\text{вар}} H_{\text{м}}^{\circ} (298.15 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	$56.56 \pm 0.24,$ $56.58 \pm 0.88$ (4)
$\Delta_{\text{вар}} H_{\text{м}}^{\circ} (T_{\text{н.б.}}), \text{кДж/моль}$	$40.68 \pm 0.44$ (4)

Согласование в пределах погрешностей энтальпий испарения, полученных двумя независимыми

методами, доказывает надежность этих величин и уравнения (4), как экстраполяционного в интервале температур  $\Delta T = 76$  К.

Данные по давлению насыщенного пара и плотности использованы для расчета критических параметров ПМЦП по закону соответственных состояний в варианте Л.П. Филиппова [13]. Расчетами по описанной в [14] методике получены параметры:  $T_c = 600$  К,  $V_c = 950$  см<sup>3</sup>/моль,  $p_c = 1.25$  МПа и критерий термодинамического подобия  $A_c = 0.474$ . Погрешности расчета, оцененные по ряду эталонных веществ [14], составляют  $\pm 1, 2, 3$ –5 и 2% соответственно.

Экспериментальные величины теплоемкостей ПМЦП в интервале температур 10.3–347.5 К обрабатывали степенными полиномами аналогично [3]. Расчетные значения  $C_{p,m}$  согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей: СКО составляет 0.25%. Экстраполяцию теплоемкости от 10.27 К к  $T \rightarrow 0$  проводили по уравнению:

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

где  $\alpha = 0.00202 \pm 0.0002$  Дж/(К<sup>4</sup> моль) и  $\gamma = 1.724 \pm \pm 0.05$  Дж/(К<sup>2</sup> моль) – коэффициенты линейной зависимости, рассчитанные на основе экспериментальных данных  $C_{p,m}$  в температурном интервале 10.27–15.96 К. Свободный член в уравнении (6) равен остаточной энтропии  $S_{\text{м}}^{\circ}(0) = 1.72$  Дж/(К моль) образца вещества, представляющего собой смесь двух конформеров.

Термодинамические функции перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина в идеальном газовом состоянии при  $T = 298.15$  К составляют:

$p_s(T), \text{Па}$	81.37
$\Delta_{\text{вар}} S_{\text{м}}^{\circ}(T), \text{Дж/(К моль)}$	$189.70 \pm 0.8$
$R \ln\{p_s(T)/101325 \text{ Па}\}, \text{Дж/(К моль)}$	–59.26
$\{S_{\text{м}}^{\circ}(T) - S_{\text{м}}^{\circ}(0)\}(\text{г}), \text{Дж/(К моль)}$	$809.5 \pm 3$
$\{H_{\text{м}}^{\circ}(T) - H_{\text{м}}^{\circ}(0)\}(\text{г}), \text{кДж/моль}$	$160.26 \pm 0.5$
$\{G_{\text{м}}^{\circ}(T) - H_{\text{м}}^{\circ}(0)\}(\text{г}), \text{кДж/моль}$	$-81.09 \pm 0.8$

Они получены интегрированием полиномиальных зависимостей  $C_{p,m} = f(T)$  кристалла и жидкости и суммированием энтальпий и энтропий плавления и испарения вещества и энтропии сжатия идеально газа ( $R \ln\{p_s(T)/101325 \text{ Па}\}$ ) от 101.325 кПа до

$p_s$ (298.15 К). Давление пара ПМЦП при температуре тела человека, рассчитанное по (3),  $p_s^{310} = 157$  Па находится в интервале 0.16–2.66 кПа, допустимом для использования перфторорганических соединений в качестве кровезаменителей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ries J.G.* // *Vox Sanguinis*. 1991. V. 61. P. 225.
2. *Макаров К.Н., Мирзабекянц Н.С., Снегирев Н.С., Кнунянц И.Л.* Перфторированные углероды в биологии и медицине. Пущино: Научный центр биологических исследований АН СССР, 1980.
3. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 1997. V. 29. P. 623.
4. *Mair B.J., Glasgow A.R., Rossini F.D.* // *J. Research Natl. Bur. Standards (US)*. 1941. V. 26. P. 591.
5. *Van Wijk M.F., Smit W.M.* // *Analytica Chimica Acta*. 1960. V. 23. P. 545.
6. *Александров Ю.И., Беляков В.И., Самарина В.М.* // *Журн. анал. химии*. 1983. Т. 38. С. 1131.
7. *Варущенко Р.М.* Определение давления насыщенного пара и температур кипения жидких веществ сравнительным эбулиометрическим методом // *Методика ГСССД МЭ 43-87*. М., 1987. 28 с. – Деп. в ВИНТИ 25.08.88, № 493.
8. *Varushchenko R.M., Droujinina A.I.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 1995. V. 27. P. 355.
9. *Wagner W., Pruß A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2002. V. 31. P. 387.
10. *Chirico R.D., Nguyen A., Steele W.V., Strube M.M.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1989. V. 34. P. 149.
11. *Физические методы органической химии*. Т. 1 / Под ред. А. Вайсбергера. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
12. *Маркина З.Н., Бовкун О.П., Макаров Н.С. и др.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент, 1982.
13. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
14. *Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л.* // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.

УДК 541.18

## АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЯХ

© 2007 г. Г. М. Атаев

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

E-mail: ataev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2006 г.

Экспериментально исследована зависимость межфазного натяжения от температуры для трех водно-углеводородных смесей. Для всех смесей с увеличением температуры выявлен рост межфазного натяжения, что противоречит правилу Антонова.

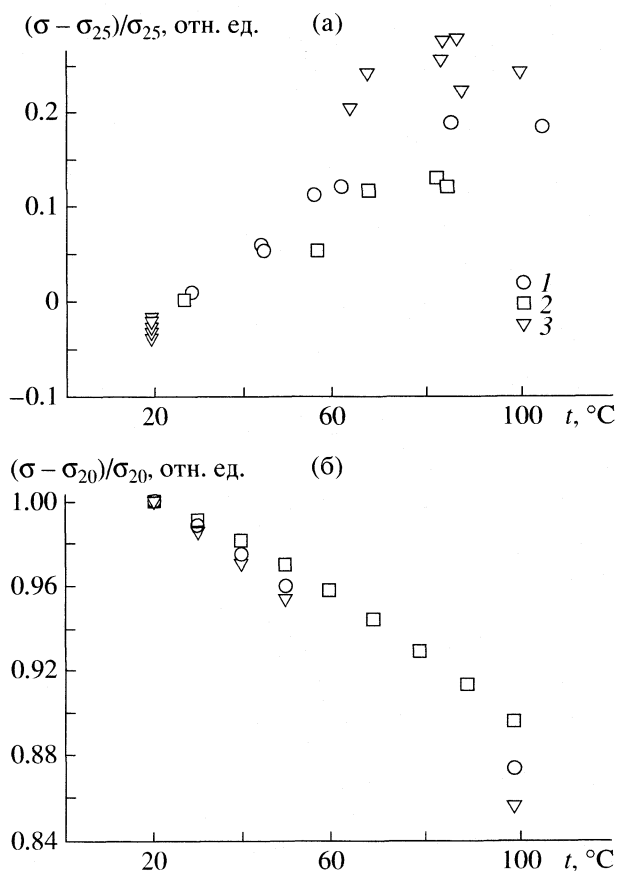
Известно, что при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  зависимость экспериментальных значений межфазного натяжения (МФН) от поверхностных натяжений (ПН) компонентов неплохо описывается правилом Антонова [1–3]. В специальной литературе на сегодняшний день отсутствуют данные о температурной зависимости МФН в водно-углеводородных смесях. Поэтому с целью проверки выполнимости правила Антонова при температурах выше  $20^\circ\text{C}$  проведено экспериментальное исследование зависимости МФН в трех бинарных расслаивающихся смесях: вода – *n*-гексан, вода – *n*-нонан, вода – *n*-додекан.

Определение МФН проводилось методом большой капли. Чашечка с каплей бидистиллированной воды находилась вблизи дна внутри оптической ячейки, почти доверху заполненной соответствующим *n*-алканом марки “ч”. Ячейка термостатировалась при заданной температуре посредством высокоточного терморегулятора ВРТ-3. Линейные размеры капли измерялись с помощью катетометра В-630; температура контролировалась миниатюрным платиновым термометром ТСПН-3, предварительно отградуированным по образцовому термометру ПТС-10. Исследование поведения МФН во всех случаях проводилось вдоль изохор; температурный диапазон – от  $19$  до  $104^\circ\text{C}$  (рисунок).

С увеличением температуры наблюдается рост МФН (рисунок). Такое поведение не противоречит термодинамической теории; как показано в [4], в многокомпонентных системах температурный коэффициент МФН может принимать как отрицательные, так и положительные значения.

Согласно правилу Антонова, МФН расслаивающейся смеси определяется как разность ПН контактирующих компонентов. Поскольку экспериментальные данные о температурной зависимости ПН компонентов, находящих в контакте, в лите-

ратуре отсутствуют, на рисунке приводятся значения МФН, рассчитанные из известных значений ПН для чистых компонентов [5, 6].



Зависимости межфазного натяжения от температуры для водно-углеводородных смесей: вода – *n*-нонан (1), *n*-гексан (2), *n*-додекан (3); а – экспериментальные значения, б – значения, рассчитанные по правилу Антонова для чистых компонентов;  $\sigma$  – МФН смеси при данной температуре,  $\sigma_{25}$  и  $\sigma_{20}$  – МФН той же смеси при 25 и  $20^\circ\text{C}$  соответственно.

Для всех исследуемых смесей расчеты дают линейное убывание МФН при увеличении температуры. Возрастание взаимной диффузии компонентов с ростом температуры должно приводить к уменьшению разности значений ПН; следовательно, учет реальных значений ПН контактирующих компонентов должен давать еще более резкое убывание МФН. Поэтому можно утверждать, что для исследованных веществ правило Антонова не дает правильного описания температурной зависимости.

Причина такого несоответствия, по нашему предположению, состоит в том, что поведение контактирующих поверхностей существенно отличается от поведения изолированных друг от друга поверхностей жидкостей, находящихся в контакте. Увеличение температуры приводит к возрастанию избыточной энергии межфазной поверхности либо вследствие разрыва водородных связей между поверхностными молекулами водной и углеводородной фаз, либо вследствие более активной диффузии примесей с поверхности в любую из жидких фаз. (Последний фактор в данном эксперименте вряд ли может быть устранен полностью, поскольку необходимость длительного термостатирования приводит к значительному "старению" поверхности и накоплению в ней значительного количества примесей даже при использовании высокочистых веществ.) В любом случае мы име-

ем дело со структурными межфазными образованиями (будь то водородные связи между поверхностными молекулами компонентов или наличие обогащенного примесями межфазного слоя), вероятность распада которых при нагревании возрастает, вследствие чего возрастает величина некомпенсированной энергии межфазной поверхности.

Автор благодарит М.Г. Рабецкого, Г.В. Степанова, А.М. Агаларова, М.Н. Магомедова и С.М. Гаджиева за помощь в работе и полезные дискуссии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 199.
2. Mitrinovic D.M., Tikhonov A.M., Li M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 582.
3. Matsubara H., Murase M., Mori Y.H., Nagashima A. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. P. 409.
4. Русанов А.И., Прохоров В.А. // Межфазная тензиометрия. С.-Петербург: Химия, 1994.
5. Варгафтик Н.Б. // Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74-th Edition. Boca Raton – Ann Arbor – London – Tokyo: CRC Press, 1993–1994.

УДК 536.722

## ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ $\text{VOCl}_3$ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА $\text{HVO}_4^{2-}$

© 2007 г. П. А. Ромодановский, П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин

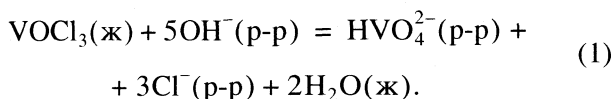
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

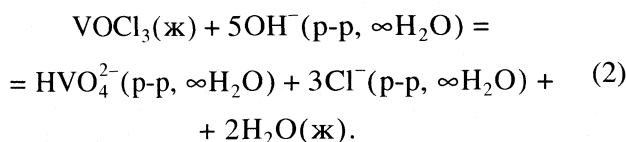
Поступила в редакцию 21.11.2006 г.

При 298.15 К калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого окситрихлорида ванадия в разбавленных растворах гидроксида натрия при значениях ионной силы  $I = 0.5, 1.0, 1.5$  ( $\text{NaClO}_4$ ). Из полученных экспериментальных данных рассчитана стандартная энтальпия образования иона  $\text{HVO}_4^{2-}$ .

Термохимия соединений ванадия в растворах изучена недостаточно. В литературе отсутствуют данные по определению стандартной энтальпии образования иона  $\text{HVO}_4^{2-}$  в водном растворе. Известно [1–4], что в области pH от 10 до 11 доминирует ион  $\text{HVO}_4^{2-}$ . В разбавленных растворах ванадия ( $c_V < 10^{-2}$  М) в щелочной среде полимерные частицы не образуются [2, 3]. Процесс растворения  $\text{VOCl}_3$  в разбавленных растворах гидроксида натрия можно представить следующей схемой:



При нулевой ионной силе процесс растворения  $\text{VOCl}_3(\text{ж})$  можно описать схемой:



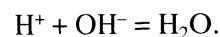
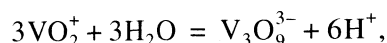
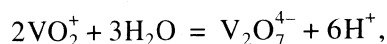
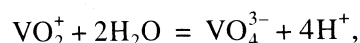
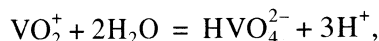
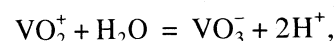
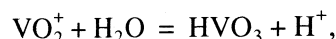
Данная реакция может быть использована для определения стандартной энтальпии образования иона  $\text{HVO}_4^{2-}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводились в калориметрической установке с изотермической оболочкой, аналогичной описанной в работах [5, 6], при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5. В работе использовали гидроксид натрия и перхлорат натрия квалификации “х.ч.”. При заполнении ампул окситрихлоридом ванадия на специальной установке [7] препарат квалификации “х.ч.” подвергался

дополнительной очистке двукратной перегонкой. Очищенный препарат  $\text{VOCl}_3$  анализировали методом редоксиметрии на ванадий и меркурометрически на хлорид-ион [8]. В результате анализа получили данные: V – 29.40 %,  $\text{Cl}^-$  – 61.33 % (теоретическое содержание: V – 29.40%,  $\text{Cl}^-$  – 61.37%). Все растворы готовили на свежеприготовленной дистиллированной воде. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами.

Для выбора условий калориметрического опыта, задавая конечный pH раствора, равным 10.5, рассчитали исходные концентрации NaOH для фиксированных навесок  $\text{VOCl}_3$ . Расчеты равновесий выполнены по методу Бринкли [9] с использованием программы RRSU [10] с учетом уравнений:



Исходный раствор калориметрического опыта готовили для каждой навески  $\text{VOCl}_3(\text{ж})$ . В мерную колбу вместимостью 50 мл вносили рассчитанное количество бескарбонатного раствора NaOH и необходимое количество  $\text{NaClO}_4$  для поддержания заданного значения ионной силы раствора. Раствор в колбе доводили до метки свеже-

прокипяченной дистиллированной водой. Приготовленный раствор пипеткой вместимостью 39.84 мл помещали в калориметрический стаканчик. В ампуле находилась навеска  $\text{VOCl}_3(\text{ж})$ , взвешенная с точностью  $\pm 0.05$  мг. Величину pH конечного раствора контролировали pH-метром-340. Потенциометрическим методом установлено, что при растворении  $\text{VOCl}_3(\text{ж})$  равновесие достигается через 20–40 мин в зависимости от навески окситрихлорида ванадия. Такое различие во времени образования иона  $\text{HVO}_4^{2-}$  можно объяснить тем, что при малых концентрациях ванадия оно происходит, минуя процесс полимеризации. Так как продолжительность главного периода опыта при растворении окситрихлорида ванадия в разбавленных растворах гидроксида натрия составляла 20–40 мин, поправку на теплообмен и истинный температурный перепад в опыте рассчитывали по методу Реньо–Пфаундлера в варианте А.А. Иконникова, В.П. Васильева [11]. Расчеты показали, что поправка составляла 20–30% от наблюдаемого перепада температуры. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения окситрихлорида ванадия в разбавленных растворах NaOH приведены в таблице.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости энтальпии растворения  $\text{VOCl}_3$  от корня квадратного из моляльности ( $m^{1/2}$ ) линейны, и угловые коэффициенты сравнительно невелики. Продолжения этих прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения  $\text{VOCl}_3$  при фиксированной ионной силе и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия. Полученные зависимости можно представить уравнением:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{sol}}H' + a m^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{sol}}H$  и  $\Delta_{\text{sol}}H'$  – энтальпии растворения  $\text{VOCl}_3$  при концентрации  $m$  и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия соответственно. Значения коэффициентов уравнения (3), найденные методом наименьших квадратов, приведены ниже ( $\Delta_{\text{sol}}H'$ , кДж/моль):

$I$	0.5	1.0	1.5
$\Delta_{\text{sol}}H'$	$-379.5 \pm 0.2$	$367.3 \pm 0.5$	$351.8 \pm 0.1$
$a$	-0.16	0.3	-0.2

Для вычисления энтальпии растворения  $\text{VOCl}_3$  при нулевой ионной силе использовали уравнение с одним индивидуальным параметром [12]:

$$\Delta_{\text{sol}}H' - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{sol}}H^\circ + bI,$$

где  $\Delta_{\text{sol}}H'$  – энтальпия растворения  $\text{VOCl}_3$  при бесконечном разведении по  $\text{VOCl}_3$  и фиксированной ионной силе раствора  $I$ ,  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  – энтальпия раство-

Энтальпия растворения  $\text{VOCl}_3$  в растворах гидроксида натрия при 298.15 К

$m_{\text{VOCl}_3}$ , г	$c_{\text{NaOH}} \times 10^2$ , моль/л	pH после опыта	$m \times 10^3$ , моль/кг	$m^{1/2} \times 10^2$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ , кДж/моль
$I = 0.5$					
0.01628	1.30	10.6	2.276	4.77	379.6
0.02020	1.60	10.5	2.826	5.32	379.5
0.02199	1.70	10.5	3.076	5.55	379.7
0.02441	1.85	10.5	3.413	5.84	379.7
0.03034	2.25	10.6	4.242	6.52	379.6
0.03291	2.50	10.4	4.600	6.78	379.7
0.03668	2.75	10.7	5.128	7.16	379.7
0.03821	2.28	10.6	5.342	7.31	379.7
0.04397	3.25	10.8	6.152	7.78	379.6
$I = 1.0$					
0.01643	1.30	10.5	2.213	4.71	366.8
0.01948	1.50	10.4	2.624	5.12	366.1
0.02078	1.65	10.6	2.780	5.29	366.2
0.03269	2.45	10.7	4.406	6.64	366.4
0.03692	2.75	10.4	4.973	7.05	366.2
0.03872	2.90	10.6	5.218	7.22	366.1
0.04397	3.25	10.8	5.926	7.70	366.0
0.04412	3.26	10.8	5.945	7.71	365.7
$I = 1.5$					
0.01467	1.20	10.5	1.916	4.38	352.0
0.01653	1.35	10.3	2.159	4.65	352.0
0.02011	1.60	10.4	2.625	5.12	351.9
0.02094	1.65	10.8	2.734	5.23	352.0
0.02628	2.00	10.5	3.433	5.86	352.0
0.02813	2.15	10.5	3.673	5.06	352.0
0.03198	2.45	10.6	4.177	6.46	352.1
0.03676	2.75	10.8	4.800	6.93	352.0
0.04132	3.05	10.8	5.396	7.35	352.1

Обозначения:  $m_{\text{VOCl}_3}$  – навеска  $\text{VOCl}_3$ ,  $c_{\text{NaOH}}$  – исходная концентрация NaOH.

рения  $\text{VOCl}_3$  при нулевой ионной силе раствора,  $\Psi(I)$  – теоретически вычисленная функция, зависящая от ионной силы,  $b$  – эмпирический коэффициент,  $\Delta z^2 = 2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов,  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -394.5 \pm 0.6$  кДж/моль.

Согласно схеме (2), стандартную энтальпию образования иона  $\text{HVO}_4^{2-}$  можно рассчитать по уравнению:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\text{HVO}_4^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = & \\
 = \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + & \\
 + 5\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - & \quad (4) \\
 - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, & \\
 298.15 \text{ K}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + & \\
 + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15 \text{ K}), &
 \end{aligned}$$

где  $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -701.7 \pm 1.3$  кДж/моль [13], а величины  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -230.036 \pm 0.084$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.8 \pm 0.04$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -167.11 \pm 0.21$  кДж/моль взяты из справочника [14]. При подстановке численных значений в уравнение (4) получаем  $\Delta_f H^\circ(\text{HVO}_4^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -1173.39 \pm 1.49$  кДж/моль (погрешность найденной величины определена как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей соответствующих слагаемых).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Newmen L., La Fleur W.J., Brousaides F.J., Ross A.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 4491.
2. *Ingri N., Brito F.* // Acta Chem. Scand. 1959. V. 13. P. 1971.
3. *Schiller K., Thilo E.* // Z. Anorg. Chem. 1961. V. 310. P. 261.
4. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 118 с.
5. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 30. № 4. С. 699.
6. *Васильев В.П., Воробьев П.Н.* // Там же. 1970. Т. 44. № 5. С. 1181.
7. *Васильев В.П., Воробьев П.Н.* // Там же. 1969. Т. 43. № 11. С. 2859.
8. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсужа Л.* Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961. Т. 3. 813 с.
9. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
10. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
11. *Иконников А.А., Васильев В.П.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 45. С. 1940.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
13. *Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Воробьев П.Н.* // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1728.
14. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 10.

Сдано в набор 15.06.2007 г.

Подписано к печати 02.10.2007 г.

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

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 330 экз.

Зак. 756

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

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