ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 5

Май 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 5 2008 Май

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 5, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Рекуррентные соотношения для аппроксимации физико-химических констант гомологов
И. Г. Зенкевич 807

Метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации
И. А. Седов, Б. Н. Соломонов 817

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Reduction of Hexanitrocobaltate(III) Ion in the Presence of Hexadecyltrimethylammonium Bromide
S. P. Sovilj, V. M. Vasić, D. Lj. Stojić 823

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние структурных факторов на сольватацию и координационную ненасыщенность металлокомплексов ряда структурнородственных алкилзамещенных дипирролилметенов-2,2' и порфина
Е. В. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, М. Б. Березин 827

Физико-химические характеристики гетероассоциатов в системе N,N-диметилформамид – вода
И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин 832

Влияние противоиона на изотопные свойства ионов Cl^- и Li^+ в водных растворах
А. В. Бочкарев 838

Растворимость фуллеренов в масляной и энантовой кислотах в интервале 20–80°C
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, А. К. Пяртман, В. А. Кескинов, О. В. Арапов, Н. И. Алексеев , В. В. Лищук 843

Модифицированное уравнение Робинсона–Стокса для описания термодинамических свойств водных растворов 1–1-электролитов
А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский 848

Термодинамические характеристики растворов Bu_4NI в диметилсульфоксиде в широкой области концентраций
Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер, А. М. Колкер 857

Температурная зависимость растворимости кислорода в морской воде по данным метода импульсного ЯМР
Н. А. Мельниченко, А. М. Колтунов, А. С. Выскребенцев, А. В. Бажанов 863

Растворимость C_{70} в ряду *н*-алканолов-1 (C_1–C_{11}) в интервале температур 20–80°C
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, М. С. Гутенев, О. В. Проскурина, М. Ю. Матузенко 870

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул
А. В. Дзябченко 875

Термодинамическая стабильность иона $LaBr_4^-$
М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, Д. А. Иванов, В. В. Слизнев, К. В. Кремер 885

Расчет физико-химических свойств формамидильных радикалов методом функционала плотности
В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, И. А. Петров, А. Н. Кизин, Ю. А. Лебедев 891

Интерференция резонансных состояний модельных одномерных систем
С. О. Адамсон, А. И. Дементьев 896

Компьютерное моделирование поведения арилпропаргиловых эфиров фенолов
М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин, В. Г. Пак, В. В. Поликарпов, О. А. Яковлева 902

Реакции ионов HBr^+ в квантовых состояниях $^2\Pi_i$, v^+ с молекулами H_2 и HBr
А. Е. Беликов, М. А. Смит 908

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Кинетика синтеза и механизм коагуляции наночастиц золота в обратных мицеллах TRITON N-42
А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, В. В. Татарчук 920

Оптимизация получения углеродных нанотрубок в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: влияние катализаторов и реагентов
Н. И. Алексеев, Ю. Г. Осипов, С. В. Половцев, С. А. Керножицкая, А. К. Сироткин, Н. А. Чарыков 926

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Барьеры внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы
А. М. Долгоносов, А. Г. Прудковский 931

Влияние строения поверхности функциональных органокремнеземов на адсорбцию холевой кислоты
Л. А. Белякова, Л. Н. Бесараб 940

Плазменно-электролитическое формирование церийсодержащих поверхностных структур на титане и алюминии
В. С. Руднев, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров 945

Адсорбционные и электрофизические исследования чувствительности и селективности поверхности системы InSb–CdTe по отношению к токсичным газам
И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Е. И. Быкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова 949

Термодинамические характеристики процессов, протекающих в поверхностных слоях скелетного никеля с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода
Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева 954

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Гидратация натриевой и медной форм карбоксилсодержащего ионообменного волокна
А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, В. Д. Копылова, И. В. Кузнецова 960

Термодинамическая интерпретация оптимальных условий разделения компонентов смеси при дистилляции разбавленных растворов
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 964

Термодинамические характеристики адсорбции и закономерности удерживания производных адамантана на графитированной термической саже в условиях газоадсорбционной хроматографии
С. Н. Яшкин, О. В. Новоселова, Д. А. Светлов 968

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Диффузия кислорода и ионный перенос в кобальтите лантана $LaCoO_{3-\delta}$
Д. С. Цветков, А. И. Вылков, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров 975

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние взаимодействия хромофоров на спектрально-люминесцентные свойства димеров оксазиновых красителей
Н. Х. Ибраев, В. И. Алексеева, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина 980

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Общность и различие механизмов термоинактивации β-галактозидаз из различных источников
Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак 984

Malathion Induced Inhibition of Human Plasma Cholinesterase Followed by Fluorescence Spectroscopy Method
V. M. Pavelkić, K. S. Krinulović, J. Z. Savić, M. A. Ilić 991

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гидратация слабоосновного анионообменника MG-1 в основной и цитратной формах
Ю. А. Жиброва, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев 996

Теплоемкость твердого теллурида сурьмы Sb_2Te_3
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова 999

Contents

Vol. 82, No. 5, 2008

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Recurrent Relations for the Approximation of the Physicochemical Constants of Homologues
I. G. Zenkevich 807

A Method for Calculating the Gibbs Energy of Nonspecific Solvation
I. A. Sedov and B. N. Solomonov 817

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Reduction of Hexanitrocobaltate(III) Ion in the Presence of Hexadecyltrimethylammonium Bromide
S. P. Sovilj, V. M. Vasić, D. Lj. Stojić 823

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Influence of Structural Factors on the Solvation and Coordination Unsaturation of Metal Complexes of Several Structurally Related Alkyl Substituted Dipyrrolylmethenes-2,2' and Porphin
E. V. Antina, G. B. Guseva, A. I. V'yugin, and M. B. Berezin 827

The Physicochemical Characteristics of Heteroassociates in the N,N-Dimethylformamide–Water System
I. V. Sukhno, V. Yu. Buz'ko, and V. T. Panyushkin 832

Counterion Effects on the Isotopic Properties of the Cl^- and Li^+ Ions in Aqueous Solutions
A. V. Bochkarev 838

The Solubility of Fullerenes in Butyric and Enanthic Acids at 20–80°C
K. N. Semenov, N. A. Charykov, A. K. Pyartman, V. A. Keskinov, O. V. Arapov, N. I. Alekseev, and V. V. Lishchuk 843

A Modified Robinson–Stokes Equation for Describing the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of 1–1 Electrolytes
A. M. Rudakov and V. V. Sergievskii 848

The Thermodynamic Characteristics of Solutions of Bu_4NI in Dimethylsulfoxide over a Wide Concentration Range
L. P. Safonova, L. E. Shmukler, and A. M. Kolker 857

The Temperature Dependence of the Solubility of Oxygen in Sea Water according to the Pulsed NMR Data
N. A. Mel'nichenko, A. M. Koltunov, A. S. Vyskrebentsev, and A. V. Bazhanov 863

The Solubility of C_{70} in *n*-Alkanols-1 C_1–C_{11} over the Temperature Range 20–80°C
K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov, V. A. Keskinov, A. K. Pyartman, M. S. Gutenev, O. V. Proskurina, and M. Yu. Matuzenko 870

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Multipole Approximation of the Electrostatic Potential of Molecules
A. V. Dzyabchenko 875

The Thermodynamic Stability of the $LaBr_4^-$ ion
M. F. Butman, L. S. Kudin, V. B. Motalov, D. A. Ivanov, V. V. Sliznev, and K. W. Krämer 885

Density Functional Calculations of the Physicochemical Properties of Formamidyl Radicals
V. V. Turovtsev, Yu. D. Orlov, I. A. Petrov, A. N. Kizin, and Yu. A. Lebedev 891

The Interference of Resonance States of Model One-Dimensional Systems
S. O. Adamson and A. I. Dement'ev 896

Computer Simulations of the Behavior of Arylpropargyl Phenol Esters
M. E. Agel'menev, Z. M. Muldakhmetov, S. M. Bratukhin, V. G. Pak, V. V. Polikarpov, and O. A. Yakovleva 902

Reactions of HBr^+ Ions in the $^2\Pi_i$, v^+ Quantum States with H_2 and HBr Molecules
A. E. Belikov and M. A. Smith 908

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Kinetics of Synthesis and Mechanism of Coagulation of Gold Nanoparticles in Triton N-42 Reverse Micelles
A. I. Bulavchenko, A. T. Arymbaeva, and V. V. Tatarchuk 920

The Optimization of the Procedure for the Preparation of Nanotubes under Self-Propagating High-Temperature Synthesis Conditions: the Influence of Catalysts and Reagents
N. I. Alekseev, Yu. G. Osipov, S. V. Polovtsev, S. A. Kernozhitskaya, A. K. Sirotkin, and N. A. Charykov 926

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Barriers to Intramolecular Rotation Determined from the Temperature Dependence of the Henry Constant in the Region of Adsorbed Molecule Rigidity Failure
A. M. Dolgonosov and A. G. Prudkovskii 931

The Influence of the Structure of the Surface of Functional Organosilicas on the Adsorption of Cholic Acid
L. A. Belyakova and L. N. Besarab 940

The Plasma-Electrolytic Formation of Cerium-Containing Surface Structures on Titanium and Aluminum
V. S. Rudnev, T. P. Yarovaya, and P. M. Nedozorov 945

Adsorption and Electrophysical Studies of the Sensitivity and Selectivity of the Surface of the InSb–CdTe System with Respect to Toxic Gases
I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, E. I. Bykova, O. T. Timoshenko, and T. N. Filatova 949

The Thermodynamic Characteristics of Processes in Raney Nickel Surface Layers with the Participation of Adsorbed Hydrogen Forms
D. V. Filippov, M. V. Ulitin, and P. O. Korosteleva 954

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Hydration of Sodium and Copper Forms of Carboxyl-Containing Ion Exchange Fibers
A. V. Astapov, Yu. S. Peregudov, V. D. Kopylova, and I. V. Kuznetsova 960

A Thermodynamic Interpretation of Optimum Conditions of the Separation of Mixture Components by Distillation of Dilute Solutions
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 964

The Thermodynamic Characteristics of Adsorption and Retention of Adamantane Derivatives on Graphitized Carbon Black under the Conditions of Gas-Adsorption Chromatography
S. N. Yashkin, O. V. Novoselova, and D. A. Svetlov 968

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

The Diffusion of Oxygen and Ion Transport in Lanthanum Cobaltite $LaCoO_{3-\delta}$
D. S. Tsvetkov, A. I. Vylkov, A. Yu. Zuev, and A. N. Petrov 975

PHOTOPHYSICS AND MAGNETOCHEMISTRY

The Effect of Chromophore–Chromophore Interaction on the Spectral Luminescent Properties of Oxazine Dye Dimers
N. Kh. Ibraev, V. I. Alekseeva, L. E. Marinina, and L. P. Savvina 980

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Similarity of and Differences between the Mechanisms of Thermal Inactivation of β-Galactosidases of Different Origins
L. F. Atyaksheva, O. S. Pilipenko, E. S. Chukhrai, and O. M. Poltorak 984

Malathion Induced Inhibition of Human Plasma Cholinesterase Followed by Fluorescence Spectroscopy Method
V. M. Pavelkić, K. S. Krinulović, J. Z. Savić, M. A. Ilić 991

SHORT COMMUNICATIONS

The Hydration of MG-1 Weakly Basic Anion Exchanger in the Basic and Citrate Forms
Yu. A. Zhibrova, A. N. Zyablov, and V. F. Selemenev 996

The Heat Capacity of Solid Antimony Telluride
A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, and M. S. Mikhailova 999

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 807–816

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 54.061:54.022

РЕКУРРЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ГОМОЛОГОВ

© 2008 г. И. Г. Зенкевич

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

E-mail: izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 18.01.2007 г.

В дополнение к ранее выявленным физико-химическим константам гомологов, закономерности изменения которых в любых рядах подчиняются простейшим линейным рекуррентным соотношениям $A(n + k) = aA(n) + b$, показана применимость таких уравнений для аппроксимации растворимости органических соединений в воде (k =1), температурной зависимости растворимости органических и неорганических соединений в воде ($k = \Delta T$) и температур фазовых переходов "нематик – изотропная фаза" для жидких кристаллов (k = 2). Установлено, что значения коэффициентов a и b линейных рекуррентных соотношений определяются только природой гомологической разности и при ее постоянстве близки для разных рядов. Сделан вывод о возможности описать различные свойства практически любых органических соединений едиными рекуррентными уравнениями, что эквивалентно существованию общего метода их расчета. Для непрерывных свойств (на примере температурной зависимости растворимости) предложен способ решения рекуррентных уравнений при нецелочисленных или неравноотстоящих значениях аргумента.

Закономерности изменения большинства различных физико-химических констант органических соединений (A) в любых гомологических рядах идентичны и могут быть описаны одними и теми же простейшими линейными (первого порядка) рекуррентными соотношениями [1–6]:

$$A(n + 1) = aA(n) + b, \qquad (1)$$

где n – число атомов углерода в молекуле, коэффициенты корреляции (r) для разных свойств обычно превышают 0.999.

Основные математические свойства таких рекуррентных соотношений рассмотрены в работах [1–6]. По определению рекуррентные соотношения – функции целочисленных аргументов, однако самым известным целочисленным аргументом в химии является число атомов углерода в молекулах гомологов органических соединений. Это позволяет эффективно применять такие уравнения именно для аппроксимации разнообразных свойств гомологов. Наибольшие отклонения от линейной регрессии (1) закономерно наблюдаются только для некоторых свойств простейших представителей лишь отдельных рядов.

В число констант, подчиняющихся уравнению (1), входят температура кипения, критическая температура, критическое давление, плотность, показатель преломления, динамическая вязкость, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров при одинаковых температурах, диэлектрическая проницаемость, коэффициенты распределения в гетерофазных системах растворителей и др. [1, 2]. Это общее правило открывает возможности не только расчета значений таких свойств высших гомологов по константам предыдущих членов рядов с использованием единого алгоритма (вместо применения специальных методов для каждого из них), но и решения такой актуальной задачи, как проверка надежности известных справочных данных с целью выявления среди них ошибочных значений.

Для таких констант, как температуры плавления (B), типичны значительные эффекты альтернирования свойств гомологов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекулах. Закономерности их изменения могут быть описаны рекуррентными соотношениями уже не первого, а второго порядка (k = 2) [5]:

$$B(n + k) = aB(n) + b. \qquad (2)$$

Первоначально [1–3, 5] применение рекуррентных соотношений (1) было рассмотрено только для свойств так называемых однорядных нормальных линейных гомологов, т.е. совокупностей соединений общего вида R–X, где X – постоянная для ряда функциональная группа или фрагмент структуры, R – *н*-алкильный радикал C_nH_{2n+1}:

$$CH_3X \longrightarrow C_2H_5X \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_3H_7X \longrightarrow \ldots \longrightarrow C_nH_{2n+1}X.$$

Этот частный случай гомологии, конечно же, не может отразить всего многообразия известных органических соединений. Последующая провер-

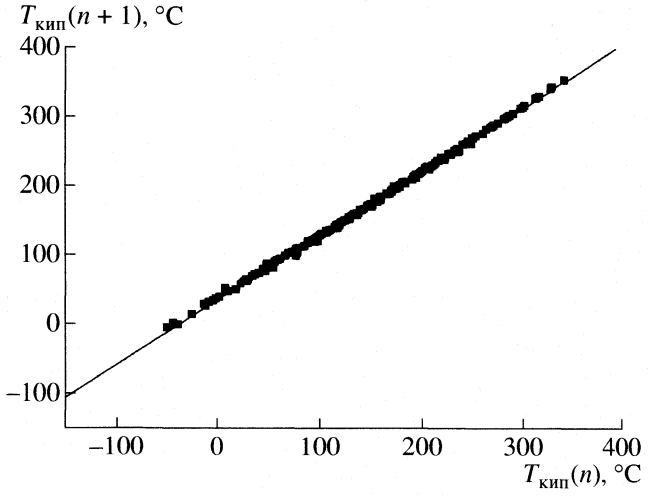


Рис. 1. Единая рекуррентная зависимость $T_{кип}(n+1) = aT_{кип}(n) + b$ нормальных температур кипения соединений 10 гомологических рядов; параметры уравнения: $a = 0.930 \pm 0.002$, $b = 33.5 \pm 0.3$, $r = 0.9995$, $S_0 = 2.4$ (общее число точек 189).

ка [4, 6] показала применимость рекуррентных соотношений (1) к гомологам иных типов, в том числе:

– однорядным разветвленным (при любой структуре изоалкильных радикалов), например:

$$CH_3C(CH_3)_2X \longrightarrow C_2H_5C(CH_3)_2X \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_3H_7C(CH_3)_2X \longrightarrow \ldots \longrightarrow C_nH_{2n+1}C(CH_3)_2X;$$

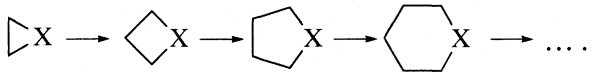
– многорядным нормальным линейным (в молекуле присутствует $m > 1$ варьируемых алкильных заместителей):

$$(CH_3)_mY \longrightarrow (C_2H_5)_mY \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_3H_7)_mY \longrightarrow \ldots \longrightarrow (C_nH_{2n+1})_mY;$$

– гомологам внедрения (две функциональности X и Y разделены переменным числом гомологических разностей):

$$XCH_2Y \longrightarrow X(CH_2)_2Y \longrightarrow$$
$$\longrightarrow X(CH_2)_3Y \longrightarrow \ldots \longrightarrow X(CH_2)_nY;$$

– циклическим гомологам (внедрение гомологической разности изменяет размер цикла в молекуле):



Однако степень обобщения закономерностей изменения различных свойств органических соединений с использованием рекуррентных соотношений выходит за пределы перечисленных таксономических групп. На примере нормальных температур кипения ($T_{кип}$) показано [4, 6], что все гомологические ряды, характеризующиеся одной и той же гомологической разностью, могут быть описаны единой рекуррентной зависимостью вида (1). Иллюстрацией этого положения служит рис. 1, на котором представлен график подобной зависимости для соединений 10 наиболее подробно охарактеризованных рядов (алканы, алкены, алкиларены, все алкилгалогениды R–Hal (Hal = F, Cl, Br, I), алканолы, алканали и алканоны; общее число пар значений $T_{кип}$ составляет 189). Коэффициент корреляции $r = 0.9995$, а значение генеральной дисперсии $S_0 = 2.4$ в первом приближении характеризует среднюю точность аппроксимации $T_{кип}$ любых органических соединений таким способом.

Аналогичная единая корреляция выявлена для $T_{кип}$ перфторированных органических соединений (перфторалканы, -алкены, -алканкарбоновые кислоты, -карбоксилаты и смешанные галогениды R^F–Hal(Hal = Cl, Br, I; $a = 0.893 \pm 0.005$, $b = 32.1 \pm 0.5$, $r = 0.9997$, $S_0 = 1.9$) [6]. При этом коэффициенты a рекуррентных зависимостей для соединений с гомологическими разностями CH_2 (0.930 ± 0.002) и CF_2 (0.893 ± 0.005) статистически значимо отличаются. Эта же закономерность подтверждается для соединений с другими гомологическими разностями, например SiF_2 (перфторсиланы), $Si(CH_3)_2O$ (полиметилполисилоксаны) и др., а также в случае иных типов гомологии. Таким образом, именно природу гомологической разности следует считать фактором, определяющим единый для разных рядов характер рекуррентных зависимостей их физико-химических свойств.

Проверка справедливости этого заключения подразумевает его распространение на другие свойства органических соединений. Настоящая работа посвящена рассмотрению возможностей применения единых рекуррентных соотношений для аппроксимации таких ранее не рассматривавшихся в работах [1–6] свойств гомологов, как их растворимость в воде при нормальных условиях (с применением рекуррентных уравнений первого порядка), температурная зависимость растворимости органических и неорганических соединений, и температуры фазовых переходов "нематик – изотропная фаза" в жидких кристаллах, которые, так же как и температуры плавления [5], подчиняются рекуррентным уравнениям не первого, а второго порядка вида (2).

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Растворимость в воде. Справочные данные по растворимости в воде при 20°C (S) заимствованы преимущественно из работ [7–10], некоторых других доступных справочных изданий и интернет-источников. Для удобства все значения S (моль/л)

Таблица 1. Оценка межлабораторной воспроизводимости справочных данных по растворимости органических соединений в воде ($\lg S$, [моль/л], 20°C) на примере соединений, охарактеризованных несколькими независимыми значениями этой константы

Соединение	M	$\lg S$	Разброс
н-Пентан	72	–3.27, –3.25, –3.27, –3.26	0.02
1-Бутанол	74	0.085, 0.034, 0.088, 0.00, 0.03	0.09
2-Бутанол	74	0.47, 0.43, 0.23	0.2
Аллилхлорид	76	–1.28, –1.6, –1.36	0.3
Этилацетат	88	–0.005, –0.04, –0.025	0.04
Фенол	94	–0.034, –0.054, –0.128, –0.274, 0.080	0.3
Фторбензол	96	–1.87, –1.79, –1.68	0.2
Хлорбензол	112	–2.44, –2.58, –2.36, –2.42	0.2
Хлороформ	118	–1.21, –1.19, –1.17, –0.92	0.3
Тетрахлорметан	152	–2.30, –2.26, –2.31, –2.28, –2.37	0.1
Тетрахлорэтилен	164	–2.57, –2.53, –2.54, **–3.04**	0.5
1,2,3-Трихлорбензол	180	–4.17, –3.76, –4.08, –3.76, –4.00	0.4
Йодбензол	204	–3.11, –3.01, –2.77, –2.78	0.4
Гексахлорбензол	282	–6.78, **–7.76**	1.0

Обозначения: M – молекулярная масса. Одно из приведенных значений в случаях тетрахлорэтилена и гексахлорбензола (выделено жирным штрифтом) следует классифицировать как ошибочное.

представлены в логарифмической форме в виде показателей растворимости $pS = -\lg S$.

Необходимым предварительным этапом выявления корреляционных зависимостей любых физико-химических констант органических соединений (A) следует считать характеристику их межлабораторной воспроизводимости. Ошибки расчетного метода, оцениваемые, например, по критерию $|A_{\text{расч}} - A_{\text{эксп}}|$, теоретически не могут быть меньше среднего разброса исходных данных. В качестве меры такого разброса для физико-химических констант, охарактеризованных многократными независимыми измерениями (например, $T_{\text{кип}}$), целесообразно использовать средние стандартные отклонения s_A, но для менее подробно изученных свойств можно ограничиться оценками размаха $|A_{\text{эксп(max)}} - A_{\text{эксп(min)}}|$. Особенность доступной информации по растворимости органических соединений в воде состоит в том, что большая часть справочных данных представляет собой результаты единичных измерений, так что сопоставление независимых значений S (из разных источников) можно провести только лишь для отдельных веществ. По этой причине оценка межлабораторной воспроизводимости основана на выборочном сравнении данных для наиболее подробно охарактеризованных соединений, так, как это представлено в табл. 1.

Справочные значения $\lg S$ охватывают диапазон приблизительно от +1 до –7. Для границ этого интервала, особенно для плохо растворимых в воде соединений с $pS > 7$, можно ожидать закономерного снижения точности определений. Однако в середине этого интервала межлабораторная воспроизводимость $\lg S$ может быть весьма высокой. Например, для *н*-пентана и этилацетата размах составляет всего 0.02–0.04. Однако для большинства перечисленных соединений он заметно выше и достигает 0.2–0.4. Если же разброс превышает 0.5, то часть данных уже можно классифицировать как ошибочные и подлежащие исключению, что и рекомендовано в случаях тетрахлорэтилена и гексахлорбензола. Таким образом, средний межлабораторный разброс значений $\lg S$ можно принять равным ±0.1. Конечно же, такая оценка достаточно условна и базируется на ограниченном массиве данных, но ее получение иными способами в настоящее время затруднительно.

Если значение генеральной дисперсии S_0 какого-либо метода аппроксимации набора данных не превышает оценки их среднего разброса, то такой метод можно считать достаточно надежным (один из способов его валидации). Более того, дальнейшее совершенствование подобного метода фактически невозможно из-за отсутствия статистических критериев решения такой задачи.

Таблица 2. Справочные данные по растворимости органических соединений в воде (pS, [моль/л], 20°C), использованные для вычисления параметров единой рекуррентной зависимости (3)

n	pS	n	pS	n	pS
н-Алканы C_5–C_{11}		1-Алкены C_5–C_9		1-Алкины C_2–C_9	
5	3.26	5	2.68	2	–0.29
6	3.96	6	3.16	3	0.41
7	4.60	7	3.78	4	0.88
8	5.23	8	4.44	5	1.64
9	5.95	9	5.15	6	2.36
10	6.98	(E)-2-Алкены C_4–C_7		7	3.01
11	7.69	4	2.04	8	3.61
н-Алкиларены C_6–C_{12}		5	2.54	9	4.26
6	1.65	6	3.13	1-Бромалканы C_2–C_8	
7	2.25	7	3.82	2	1.97
8	2.83	1-Хлоралканы C_3–C_7		3	1.72
9	3.35	3	1.49	4	2.31
10	3.99	4	2.09	5	3.08
11	4.59	5	2.73	6	3.81
12	5.20	6	3.12	7	4.43
1-Алканолы C_3–C_{10}		7	3.9	8	5.06
3	–0.62	1-Алкантиолы C_2–C_4		2-Алканолы C_5–C_9	
4	–0.03	2	0.6	5	0.28
5	0.60	3	1.4	6	0.88
6	1.22	4	2.18	7	1.55
7	1.81	*н*-Алкилциклопентаны C_5–C_{10}		8	2.09
8	2.39	5	2.65	9	2.74
9	3.01	6	3.30	Метилалканоаты C_3–C_6	
10	3.63	7	3.95	3	–0.52
1-Йодалканы C_1–C_4		8	4.74	4	0.14
1	1.00	9	5.36	5	0.6
2	1.60	10	6.08	6	1.07
3	2.24	Алканкарбоновые кислоты C_6–C_8			
4	2.95	6	1.07		
		7	1.59		
		8	2.15		

Использованные для расчетов данные по растворимости органических соединений в воде приведены в табл. 2.

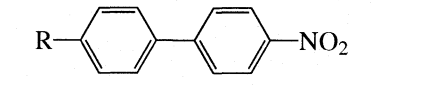
Температурная зависимость растворимости в воде. Справочные данные по температурной зависимости органических и неорганических соединений в воде (мас. %) заимствованы из справочника [11] и сайта http://www.chemdat.info/mda/int_eu/labtool/table_solina.html (ноябрь 2006). Сравнение этих двух независимых источников для многих неорга-

Таблица 3. Справочные данные по температурам фазовых переходов N ⟶ I в жидких кристаллах, использованные для вычисления параметров единой рекуррентной зависимости (7)

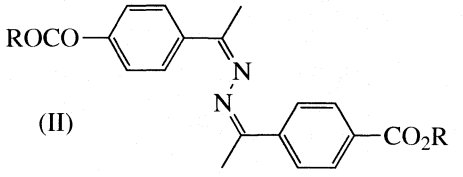
Гомологический ряд I		Гомологический ряд II		Гомологический ряд III	
n в C_nH_{2n+1}	$T_{N\to I}$, °C	n в C_nH_{2n+1}	$T_{N\to I}$, °C	n в C_nH_{2n+1}	$T_{N\to I}$, °C
3	25.5	2	150	5	70.5
4	16.5	3	156	6	57.9
5	34.7	4	136	7	67.5
6	29	5	136	8	60
7	42	6	121.7	9	66.5
8	39.5	7	121.5	10	63.6
9	48.9	8	113.6	11	66.7
		9	113.5	12	66
		10	108		

нических солей демонстрирует заметные межлабораторные погрешности, детальная оценка которых, однако, достаточно затруднительна.

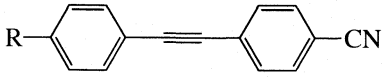
Температуры фазовых переходов в жидких кристаллах. Данные по температурам фазовых переходов N ⟶ I в жидких кристаллах для гомологов весьма ограничены [12, 13]. Для проверки возможности их аппроксимации с применением рекуррентного соотношения второго порядка (2) выбраны три ряда: 4-алкил-4'-нитробифенилы (I), азины алкиловых эфиров 4-ацетилбензойных кислот (II) и 4-[(4'-алкилфенил)этинил]бензолкарбонитрилы (III)



(I)



(II)



(III)

Использованные для расчетов данные приведены в табл. 3.

Сравнение межлабораторных данных по температурам фазовых переходов N ⟶ I на единичных примерах [12] показывает, что их разброс составляет ~1–2°C. Например, для соединения R = = C_6H_{13} (ряд I) известны значения 27, 26.9 и 29°C, при R = C_8H_{17} (тот же ряд) – 40, 42.6, 39.54 и 40.5°C, а для соединения с R = C_9H_{19} – 47.5, 48.86 и 49.5°C. Следовательно, для таких констант предельно достижимая точность расчетов любыми методами не может быть выше, чем ±1°C.

Для расчета параметров рекуррентных уравнений использовало программное обеспечение ORIGIN 4.1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные данные по растворимости в воде 62 органических соединений, использованные при проверке применимости рекуррентных соотношений вида (1) для их аппроксимации, приведены в табл. 2. В число представленных рядов входят алканы, 1- и (E)-2-алкены, 1-алкины, алкилциклопентаны, алкиларены, алкилгалогениды R–Hal (Hal = Cl, Br, I), 1- и 2-алканолы, алканкарбоновые кислоты, метилалканоаты и 1-алкантиолы. Выбор именно этих рядов обусловлен наличием данных для наибольшего числа гомологов, поскольку, в целом, справочные данные по растворимости в воде весьма разнородны и не систематизированы по гомологическим рядам. Перечень этих соединений может быть несколько расширен за счет включения в него рядов, представленных всего двумя–тремя гомологами (т.е. одной–двумя точками рекуррентной зависимости), что, однако, не влияет на выводы, базирующиеся на приведенных данных.

Для большинства (но не для всех) рядов значения pS нескольких простейших гомологов характеризуются аномальными вариациями и должны быть исключены из рассмотрения. Например, в случае алканов C_1–C_4 они практически одинаковы и составляют 2.82 (метан), 2.72 (этан), 2.84 (пропан) и 2.92 (*н*-бутан). То же наблюдается в случае алкенов C_2–C_4. Такие аномалии растворимости газообразных при нормальных условиях соединений связывают с особенностями их гидратации в водных растворах [14]. В то же время, не наблюдается никаких аномалий для всех гомологов

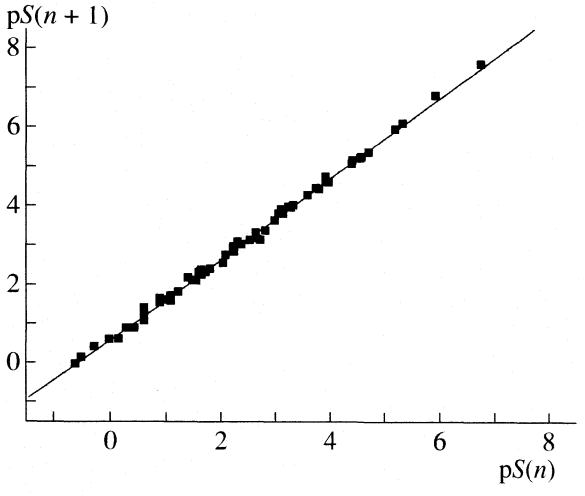


Рис. 2. Единая рекуррентная зависимость (3), (pS, [моль/л], 20°C) растворимости в воде соединений 14 гомологических рядов (общее количество точек 62); параметры уравнения приведены в тексте.

ряда алкинов (начиная с ацетилена), а также более сложных соединений (алкиларены, алкилциклопентаны). В соответствии с этой же закономерностью, в ряду 1-хлоралканов аномальны значения pS двух простейших гомологов, 1-бромалканов – одного, а в ряду 1-йодалканов исключений нет.

В результате совместной обработки всех приведенных в табл. 2 данных получаем единое рекуррентное уравнение, описывающее растворимость в воде любых органических соединений:

$$pS(n+1) = apS(n) + b \qquad (3)$$

со следующими параметрами:

$$a = 1.01 \pm 0.01, \quad b = 0.59 \pm 0.02, \quad r = 0.9987,$$

$$S_0 = 0.09.$$

Графическая иллюстрация зависимости (3) приведена на рис. 2. При этом значение генеральной дисперсии этой регрессии ($S_0 = 0.09$) не превышает оценок средней межлабораторной погрешности величин pS (см. табл. 1). Это означает, что возможности предлагаемого метода вычислений близки к предельно достижимым.

В соответствии с основными математическими свойствами рекуррентных соотношений, описывающих гомологические вариации различных свойств A, при гипотетически неограниченном увеличении числа атомов углерода в молекулах эти свойства стремятся к конечным предельным значениям только при значениях коэффициентов $a < 1$, $\lim A(n \longrightarrow \infty) = b/(1-a)$ [2, 6]. Если же $a > 1$, то предельное значение данного свойства равно бесконечности. В рассматриваемом случае, поскольку коэффициент a пусть незначительно, но превышает единицу, $\lim pS(n \longrightarrow \infty) = \infty$. Физико-химический смысл этого условия соответствует неограниченному уменьшению растворимости в воде высших гомологов любых рядов.

Из всех выбранных рядов только один характеризуется аномальным поведением высших гомологов – алканкарбоновые кислоты. Если вместо локальной подгруппы гомологов C_6–C_8 рассмотреть все соединения C_5–C_{13}, охарактеризованные значениями pS, то для них рекуррентная зависимость вида (1) закономерно соблюдается, но ее коэффициенты статистически значимо отличаются от коэффициентов единого уравнения (3): $a = 0.88 \pm 0.02$, $b = 0.70 \pm 0.04$, $r = 0.999$, $S_0 = 0.04$. Однако этот факт следует рассматривать не как противоречие общей закономерности (3), а, скорее, как проявление особенностей высших карбоновых кислот в водных растворах (обладают свойствами поверхностно-активных веществ). Можно полагать, что подобные аномалии будут наблюдаться для органических соединений и некоторых других классов.

Как и в случае нормальных температур кипения [6], существование единой рекуррентной зависимости (3) эквивалентно созданию простого

Таблица 4. Проверка применимости единого рекуррентного уравнения (3) для оценки растворимости в воде различных органических соединений

Предыдущий гомолог	pS	Характеризуемый гомолог	$pS_{расч}$	$pS_{эксп}$	ΔpS
Метилпропиловый эфир	0.37	Бутилметиловый эфир	0.97	0.99	−0.02
Тетрагидрофуран	−0.62	3-Метилтетрагидрофуран	−0.04	−0.09	+0.05
Метилциклогексан	3.79	1,4-Диметилциклогексан	4.46	4.47	−0.01
1,2-Дихлорэтан	1.05	1,3-Дихлорпропан*	1.66	1.62	+0.04
3-Гексанол	0.80	3-Гептанол	1.41	1.46	−0.05
Хлорбензол	2.45	1-Метил-4-хлорбензол	3.08	3.08	0.00
2-Метилнафталин	3.77	2-Этилнафталин	4.43	4.29	+0.14
Дифенилметан	4.06	1,2-Дифенилэтан*	4.73	4.62	+0.11

* Гомологи внедрения.

общего метода расчета (оценки) растворимости практически любых органических соединений в воде. Единственным структурным требованием к применению такого метода является постоянство гомологических разностей (CH_2) между характеризуемыми и предшествующими гомологами. Возможности такого расчета иллюстрирует табл. 4 на примере соединений, не принадлежащих к рядам, включенным в табл. 3. Средняя точность оценок ΔpS составляет ±0.05, т.е. не превышает ожидаемого значения $S_0 = 0.09$, несмотря даже на то, что два из рассмотренных примеров (1,2-дихлорэтан и дибензил) соответствуют не однорядной гомологии, а иному ее типу – гомологии внедрения. При расширении массивов справочных данных по растворимости за счет соединений с иными гомологическими разностями коэффициенты рекуррентных соотношений для них должны быть вычислены отдельно.

Возможности химических приложений рекуррентных соотношений не ограничиваются аппроксимацией разнообразных физико-химических констант гомологов различных таксономических групп. Эти соотношения применимы к функциям не только целочисленных (количество атомов в молекуле), но и равноотстоящих значений аргументов. Это позволяет распространить рекуррентные соотношения для описания вариаций как свойств веществ за счет влияния внешних параметров (давление, температура), так и свойств бинарных систем при изменении соотношения компонентов. Непосредственное отношение к рассматриваемым вопросам растворимости органических соединений в воде имеет ее температурная зависимость, рассматриваемая в настоящей работе на примере дигидрата 1,3,5-тригидроксибензола (флороглюцин, IV). Справочные данные по растворимости IV в воде (мас. %) при температурах от 10 до 70°C с шагом в 10°C (равноотстоящие значения аргумента) по данным сайта http://www.20.inet-ba.com/ishiharacorpusa/item416094.ctlg (январь 2007) приведены в табл. 5 и могут быть аппроксимированы аналогичным рекуррентным уравнением:

$$S(T + \Delta T) = aS(T) + b \qquad (4)$$

со следующими параметрами:

$$\Delta T = 10°C, \quad a = 1.46 \pm 0.02; \quad b = 0.73 \pm 0.013;$$

$$r = 0.9997; \quad S_0 = 0.2.$$

Значение коэффициента корреляции 0.9997 соответствует практически "идеальной" линейной зависимости, которая даже не "заслуживает" специальной графической иллюстрации. В эту же табл. 5 включены значения S, вычисленные по уравнению (4) с использованием данных по растворимости IV при температурах $(T - 10)$°C. Отклонения расчетных и экспериментальных значений S составляют

Таблица 5. Результаты аппроксимации температурной зависимости растворимости флороглюцина в воде с использованием рекуррентных соотношений

T, °C	$S_{эксп}$, %	S (расчет)			
		По (4)	ΔS	По (5) при $k = 0.116$	ΔS
10	0.9	–		0.9	0
20	1.9	2.0	+0.1	2.0	+0.1
30	3.6	3.5	–0.1	3.7	+0.1
40	6.0	6.0	0	6.1	+0.1
50	9.7	9.4	–0.3	9.7	0
60	14.6	14.9	+0.3	14.9	+0.3
70	22.1	22.0	–0.1	22.5	+0.4
Контрольные значения					
5	0.6	–*		0.5	–0.1
15	1.3	–*		1.4	+0.1

* Расчет для неравноотстоящих значений аргумента невозможен.

±0.1–0.3 и, в среднем, не превышают генеральной дисперсии $S_0 = 0.2$.

Однако, в отличие от задач аппроксимации свойств гомологов органических соединений, применение рекуррентных соотношений для функций равноотстоящих значений аргументов во многих случаях может потребовать оценки соответствующих величин для любых промежуточных значений аргументов. В рассматриваемом примере это растворимость IV в воде при температурах, не кратных 10°C. Следовательно, использование рекурентных соотношений в общем случае должно предусматривать получение решений для любых, а не обязательно целочисленных или равноотстоящих значений аргументов.

Известно, что рекуррентное уравнение (1) имеет следующее аналитическое решение [1–6]:

$$A(n) = ka^n + b(a^n - 1)/(a - 1). \qquad (5)$$

Следовательно, при известных a, b и k формула (5) пригодна для вычисления значений $A(n)$ при любых n. Необходимый для этого параметр k проще всего найти из выражения (5) для первого члена последовательности, т.е. $A(1) = ka + b$, откуда получаем:

$$k = [A(1) - b]/a. \qquad (6)$$

Для рассматриваемого примера $k = 0.116$. Значения растворимости IV в воде при разных температурах, вычисленные с помощью соотношения (5), также приведены в табл. 5. Отклонения рассчитанных и экспериментальных значений S в этом способе вычислений несколько возрастают с ростом n, что связано с накоплением погрешно-

Таблица 6. Рекуррентная аппроксимация растворимости (мас. %) некоторых неорганических солей в воде при разных температурах и параметры (4) при $\Delta T = 20°C$

Соль	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C	a	b	r	S_0
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	24.0	26.3	29.0	31.7	34.4	37.0	1.02 ± 0.02	2.0 ± 0.6	0.9993	0.17
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	12.9	17.2	22.8	28.1	34.9	42.4	1.14 ± 0.03	2.7 ± 0.7	0.9992	0.5
KCl	22.2	25.5	28.7	31.3	33.8	36.0	0.90 ± 0.01	5.6 ± 0.4	0.9997	0.12
KIO_3	4.5	7.5	11.4	15.6	19.9	24.4	1.08 ± 0.03	3.0 ± 0.3	0.9992	0.3
NH_4Cl	23.0	27.3	31.4	35.6	39.6	43.6	0.98 ± 0.01	4.6 ± 0.2	0.9999	0.08
$(NH_4)_2SO_4$	41.4	43.0	44.8	46.8	48.8	50.8	1.05 ± 0.02	−0.5 ± 0.8	0.9996	0.10
$Pb(NO_3)_2$	26.7	34.3	41.0	46.8	51.8	56.0	0.87 ± 0.01	11.3 ± 0.2	0.9999	0.08

Таблица 7. Рекуррентная аппроксимация растворимости (мл/100 г) некоторых газов в воде при разных температурах и параметры (4) при $\Delta T = 20°C$

Соединение	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C	a	b	r	S_0
Азот	2.35	1.54	1.18	1.02	0.96	0.95	0.43 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.9992	0.01
Кислород	4.89	3.10	2.31	1.95	1.78	1.72	0.446 ± 0.001	0.919 ± 0.009	0.9993	0.008
Метан	5.56	3.31	2.37	1.95	1.77	1.70	0.426 ± 0.003	0.94 ± 0.01	0.9999	0.01
Этан	9.87	4.72	2.91	2.18	1.83	1.72	0.37 ± 0.01	1.07 ± 0.05	0.9990	0.06
Сероводород	467	258	166	119	91.7	81	0.48 ± 0.01	38 ± 3	0.9990	3.8
Оксид азота (II)	7.38	4.71	3.51	2.95	2.70	2.63	0.45 ± 0.01	1.39 ± 0.02	0.9998	0.02

стей округления, но, в среднем, также не превышают дисперсии $S_0 = 0.2$. Для устранения подобного эффекта коэффициенты a и b следует учитывать не с двумя, а с большим числом десятичных значащих цифр. Для независимой проверки возможностей такого способа в эту же таблицу включены экспериментальные значения растворимости IV при температурах 5 и 15°C. Поскольку они соответствуют дробным значениям аргумента (0.5 и $1.5\Delta T$, $\Delta T = 10°C$), то вычисление S по рекуррентному соотношению (4) для них невозможно, тогда как уравнение (5) не имеет в подобных случаях никаких ограничений.

Следует заметить, что при аппроксимации температурной зависимости растворимости различных органических соединений, не относящихся к одним и тем же гомологическим рядам (не являющихся структурными аналогами), параметры рекуррентной зависимости (4) для них не должны быть одинаковыми. Это заключение подтверждается простым сравнением результатов для любых веществ, например по данным справочника [11]. Ниже приведены параметры рекуррентной зависимости (4) при $\Delta T = 20°C$:

Параметр	a	b	r	S_0
Бензойная кислота	2.14 ± 0.07	−0.01 ± 0.9	0.998	0.14
Сахароза	1.12 ± 0.01	−4.8 ± 0.5	0.9999	0.08

Естественно, что рекуррентный способ аппроксимации температурной зависимости растворимости применим не только к органическим, но и к неорганическим соединениям. Таблица 6 представляет результаты обработки данных для нескольких неорганических солей [11]. Во всех случаях коэффициенты корреляции превышают 0.999, а значения генеральной дисперсии за отдельными исключениями (например, для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) варьируют в диапазоне <0.1–0.3. Поскольку перечисленные соли также не являются структурными аналогами, то в полном соответствии со сделанным выше выводом значения коэффициентов a и b рекуррентных зависимостей (4) для них так же не одинаковы.

Рекуррентная аппроксимация применима для описания не только обычно увеличивающихся при повышении температуры растворимостей жидкостей и твердых веществ, но и уменьшающихся при этом растворимостей летучих соединений. В табл. 7 приведены результаты аппроксимации таких данных для некоторых газов [15]. Как и во всех рассмотренных выше примерах, коэффициенты корреляции зависимости (4) для всех соединений составляют не менее 0.999, но коэффициенты a при этом меньше единицы, что соответствует уменьшению растворимости газов при повышении температуры. Интересно заметить, что предельные значения растворимости $\lim S(T \longrightarrow \infty) = b/(1-a)$ $(a < 1)$ оказываются близкими к ее экспериментальным значениям при

100°C, поскольку при более высоких температурах такой растворитель, как вода, при нормальном давлении не существует. Например, для метана при $a = 0.426$ и $b = 0.94$ получаем $\lim S \approx 1.64$ ($S_{эксп} = 1.70$). Рекуррентная температурная зависимость растворимости некоторых газов (например, хлора [15]) оказывается нелинейной, что может быть объяснено их неодинаковым химическим взаимодействием с растворителем при разных температурах.

Точность оценок растворимости различных соединений с использованием рассматриваемой рекуррентной аппроксимации существенно выше, чем большинства современных применяемых в QSPR подходах, базирующихся на аддитивных схемах [16], методах молекулярной топологии с использованием разнообразных дескрипторов, элементах теории графов и др. [17–19]. Только при применении таких методов для характеристики растворимости органических соединений не произвольной химической природы, а лишь отдельных классов (например, алканолов [18]) их точность оказывается сопоставимой с возможностями рекуррентной аппроксимации. Однако это означает, что основные моменты совершенствования методов теоретического расчета различных физико-химических свойств связаны не с их усложнением, а с рациональной классификацией характеризуемых объектов.

Кроме того, нельзя не упомянуть еще один математический аспект рассматриваемой проблемы. Как можно видеть из примеров, рассмотренных как в настоящей, так и в предыдущих [1–6] публикациях, рекуррентная аппроксимация различных физико-химических констант органических соединений обеспечивает точность оценок, сравнимую с современными межлабораторными погрешностями их экспериментального определения *только при коэффициентах корреляции не менее 0.999*. Этот факт заставляет достаточно сдержанно относиться к считающимся удовлетворительными в настоящее время коэффициентам корреляции 0.96 ($r^2 = 0.92$) [17], 0.9843 [18] и даже 0.9965 и 0.9931 [18], поскольку главным критерием практического применения того или иного способа вычислений должны быть не значения r, а средние отклонения рассчитанных и экспериментальных данных.

Возможность применения рекуррентных соотношений к температурам плавления, $T_{пл}$ (характеристика фазового перехода второго рода), рассмотренная в работе [5], и базирующийся на ней метод расчета таких констант представляют особый интерес, так как известные ранее способы оценки $T_{пл}$ отличаются крайне низкой точностью. Например, упомянутые в руководстве [20] алгоритмы вычислений характеризуются максимальными погрешностями 20–75%. Это означает, что при $T_{пл} \sim 400$ K абсолютные погрешности расчетных значений этой константы могут достигать ±80–300 K, что абсолютно неприемлемо на практике. Сложность решения этой задачи обусловлена заметными эффектами альтернирования значений $T_{пл}$ для гомологов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекулах. Такие наборы данных не могут быть аппроксимированы рекуррентными соотношениями первого порядка (1), но для них применимы соответствующие уравнения второго порядка (2) [5]. В результате, расчет $T_{пл}$ любого гомолога становится возможным с использованием констант гомологов, с меньшим на два числом атомов углерода в молекуле, причем с точностью ~±1–2°C.

Аналогичные эффекты альтернирования типичны для температур фазовых переходов в жидких кристаллах, в частности для перехода нематик – изотропная фаза (N ⟶ I). Недавно предложенный метод аппроксимации $T_{N \to I}$ основан на применении ортогональных полиномов Чебышева [13] и обеспечивает достаточно высокую точность (от десятых долей до нескольких K). Однако, в соответствии с целью настоящей работы, представляется целесообразным проверить возможность не столько применения рекуррентных соотношений второго порядка к значениям $T_{N \to I}$ в пределах конкретных рядов, но и единого рекуррентного уравнения для аппроксимации данных для гомологов разных рядов.

Поскольку количество надежных справочных данных по значениям $T_{N \to I}$ для достаточно представительных серий гомологов весьма ограничено, в качестве примера выбраны соединения всего трех рядов (I–III), температуры фазовых переходов для которых представлены в табл. 3. Диапазоны вариаций значений $T_{N \to I}$ для каждого из них невелики и составляют всего 12–48°C. Однако их объединение для всех трех рядов показывает, что в объединенном интервале температур 16–156°C все приведенные данные подчиняются единому рекуррентному уравнению:

$$T_{N \to I}(n+2) = aT_{N \to I}(n) + b \qquad (7)$$

со следующими параметрами:

$$a = 0.79 \pm 0.01, \quad b = 14.9 \pm 0.9,$$

$$r = 0.9988, \quad S_0 = 1.8.$$

Значение генеральной дисперсии $S_0 = 1.8$ сопоставимо с предварительными оценками межлабораторной воспроизводимости значений $T_{N \to I}$ и со средней точностью аппроксимации этих констант с использованием значительно более сложного метода вычислений [13]. Небезынтересно заметить, что это значение S_0 оказывается даже меньшим, чем аналогичная характеристика рекуррентной регрессии нормальных температур кипения

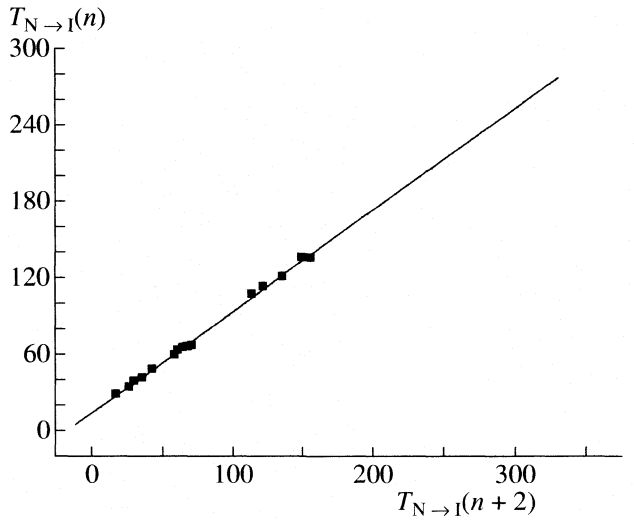


Рис. 3. Единая рекуррентная зависимость (7) температур фазовых переходов N ⟶ I жидких кристаллов трех гомологических рядов; параметры уравнения: $a = 0.79 \pm 0.01$, $b = 14.9 \pm 0.9$, $r = 0.9988$, $S_0 = 1.8$ (общее количество точек 18).

(см. рис. 1). Графическая иллюстрация зависимости (7) приведена на рис. 3.

Таким образом, установлена возможность применения рекуррентных уравнений второго порядка для аппроксимации температур фазовых переходов $T_{N\to I}$ для жидких кристаллов. Более того, показано, что различные физико-химические константы гомологов разных рядов (на примерах растворимости органических соединений в воде и ранее рассмотренных нормальных температур кипения) с одинаковыми гомологическими разностями (прежде всего, CH_2) могут быть с высокой точностью аппроксимированы едиными рекуррентными уравнениями. Подобный уровень обобщения закономерностей вариаций разнообразных свойств органических соединений практически любой химической природы достигнут впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zenkevich I.G.* // Lect. Ser. Comput. Comput. Sci. 2005. V. 4B. P. 1574.
2. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. Вып. 6. С. 9.
3. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1841.
4. *Zenkevich I.G.* // Lect. Ser. Comput. Comput. Sci. 2006. V. 7B. P. 1382.
5. *Зенкевич И.Г.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 11. С. 1816.
6. *Зенкевич И.Г.* // Там же. 2006. Т. 76. № 11. С. 1821.
7. *Huibers P.D.T., Katritzky A.R.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1998. V. 38. P. 283.
8. *Ran Y., Jain N., Yalkowsky H.* // Ibid. 2004. V. 41. P. 1208.
9. *Rytting E., Lentz K.A., Chen X.-Q. et al.* // The AAPS J. 2005. V. 7. P. E78.
10. *Wang Y.-L., HuY.-D., Wu L.-Y., Au W.-Z.* // Int. J. Mol. Sci. 2006. V. 7. P. 47.
11. Краткий справочник химика / Сост. В.И. Перельман. 7 изд. М.; Л.: Химия, 1964. 623 с.
12. *Beguin A., Billard J., Bonamy F. et al.* Molecular Crystals and Liquid Crystals. Sources of Thermodynamics Data on Mesogens. N. Y.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1984. V. 115. № 1–4. 325 p.
13. *Averyanov E.M.* // Rus. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 1. P. S123.
14. *Scharlin P., Battino R., Silla E. et al.* // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1895.
15. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 320 с.
16. *Kuhne R., Ebert R.-U., Kleint F. et al.* // Chemosphere. 1995. V. 30. № 11. P. 2061.
17. *Gao H., Shanmugasundaram V., Lee P.* // Pharm. Res. 2002. V. 19. № 4. P. 497.
18. *Duchowicz P.R., Castro E.A., Toropov A.A. et al.* // Molecular Diversity. 2004. V. 8. P. 325.
19. *Roy K., Toropov A.A.* // J. Molecular Modeling. 2005. V. 11. № 2. P. 89.
20. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. М.: Химия, 1976. 112 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 817–822

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.353.2:544.313.2

МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ГИББСА НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

© 2008 г. И. А. Седов, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru

Поступила в редакцию 19.02.2007 г.

Предложен метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации неэлектролитов. Для расчета использован один параметр растворителя, характеризующий неспецифические взаимодействия растворитель–растворитель, и два экспериментальных значения энергий Гиббса сольватации в двух стандартных растворителях. Отмечено, что метод применим для широкого круга растворенных веществ и растворителей. С помощью него успешно описано около 800 значений энергий Гиббса сольватации для систем без специфических взаимодействий растворитель–растворенное вещество.

Изучение процессов растворения и сольватации химических веществ занимает одно из центральных мест среди направлений современных физико-химических исследований. Данные о термодинамических функциях сольватации позволяют рассчитывать важные для химической технологии параметры процессов разделения веществ, прогнозировать их реакционную способность в различных средах, изучать строение частиц, образующихся в растворах [1]. В настоящее время получено большое число экспериментальных величин термодинамических функций сольватации различных соединений в различных растворителях.

Существует целый ряд уравнений, позволяющих с разной степенью точности рассчитывать термодинамические функции сольватации и растворения [1–4]. Предсказание этих величин по тем или иным эмпирическим закономерностям помогает в ряде случаев значительно уменьшить объем необходимых экспериментальных измерений, а иногда и является единственным возможным способом их определения. Однако еще более важна, на наш взгляд, возможность разделить с помощью таких уравнений суммарную величину термодинамической функции сольватации на вклады от неспецифической сольватации и специфического взаимодействия (образования донорно-акцепторных, как правило, водородных связей в растворе).

Предложенное ранее [5, 6] уравнение для расчета энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов позволило предсказывать величины энтальпий сольватации в системах без специфического взаимодействия и определять энтальпии специфического взаимодействия по экспериментальному значению энтальпии сольватации в системах со специфическим взаимодействием.

Параметр растворителя $(\delta h^S)^{1/2}$, использованный в этом уравнении и отражающий неспецифические взаимодействия растворитель–растворитель, оказался линейно связан с величиной сдвигов полос валентных колебаний связей в ИК-спектрах, вызванных неспецифическими взаимодействиями с растворителем [7, 8]. Это позволило создать новый метод определения коэффициентов кооперативности водородносвязанных комплексов методом ИК-спектроскопии [9]. С помощью вышеупомянутого уравнения также разработан метод определения энтальпии самоассоциации водородносвязанных жидкостей [10] и энтальпии кооперативной водородной связи протоноакцепторов с различными ассоциатами спиртов [11, 12]. В работах [13, 14] на основе данного уравнения определены энтальпии гидрофобного эффекта различных соединений при растворении в воде.

В настоящей работе предлагается новый метод определения энергии Гиббса неспецифической сольватации. В совокупности с методом расчета энтальпии сольватации, он дает возможность рассчитывать также и энтропии неспецифической сольватации.

МЕТОДОЛОГИЯ

Энергией Гиббса сольватации $\Delta_{\text{сольв}}G^{A/S}$ называется изменение энергии Гиббса при изотермическом переносе 1 моля вещества А из газовой фазы в предельно разбавленный раствор в растворителе S. В настоящей работе в качестве стандартных состояний используются температура 298.15 K (25°C), фугитивность газообразного А 1 бар и гипотетический идеальный раствор с единичной мольной долей растворенного вещества А в качестве стандартного состояния для раствора.

Такой выбор обусловлен тем, что большинство литературных экспериментальных значений энергий Гиббса сольватации приводятся именно для этих стандартных состояний. Другим распространенным набором стандартных состояний являются так называемые стандартные состояния Бен-Наима [15], когда за стандартное состояние принимаются идеальный раствор с концентрацией растворенного А 1 М и идеальный газ также при концентрации 1 М. Энергией Гиббса растворения $\Delta_p G^{A/S}$ называется изменение энергии Гиббса при переносе 1 моля вещества А из стандартного состояния (твердого, жидкого или газообразного) в предельно разбавленный раствор в растворителе S при температуре 298.15 K и давлении 1 бар. Энергия Гиббса сольватации связана с энергией Гиббса растворения соотношением:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S} = \Delta_p G^{A/S} - \Delta_{\text{исп}} G^{A}, \qquad (1)$$

где $\Delta_{\text{исп}} G^{A}$ – энергия Гиббса испарения А.

Энергия Гиббса сольватации $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S}$ может быть представлена как сумма энергий Гиббса неспецифической сольватации без образования донорно-акцепторных комплексов между растворителем и растворенным веществом $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ и специфического взаимодействия (образования или разрушения водородных связей, комплексов с переносом заряда) $\Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/S}$:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} + \Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/S}. \qquad (2)$$

Следует отметить, что значения энергий Гиббса специфического взаимодействия не зависят от выбора стандартного состояния для растворенного вещества.

Ранее [5, 6] был предложен метод, позволяющий рассчитать энтальпию неспецифической сольватации $\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S}$ по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}} + (\delta h^{S} - \delta h^{C_6H_{12}}) V_x^{A} + \\ + (a + b(\delta h^{S})^{1/2}) \times \qquad (3)$$
$$\times [(\Delta_{\text{сольв}} H^{A/R} - \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{R} - \delta h^{C_6H_{12}}) V_x^{A}],$$

где $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/R}$, $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}}$ – энтальпии сольватации А в стандартном растворителе R и в циклогексане, V_x^{A} – характеристический объем молекулы А [16], δh^{S}, δh^{R}, $\delta h^{C_6H_{12}}$ – удельные относительные энтальпии образования полости для каждого из растворителей [17, 18], a и b – эмпирические параметры, индивидуальные для каждого стандартного растворителя R. Уравнение позволяет успешно предсказывать энтальпии неспецифической сольватации и растворения, а также энтальпии водородной связи в случаях со специфическими взаимодействиями для более чем 280 пар А–S.

В настоящей работе предлагается новое уравнение для расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0} + (\delta g^{S} - \delta g^{S_0}) V_x^{A} + \\ + (a + b(\delta g^{S})^{1/2}) \times \qquad (4)$$
$$\times [(\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_R} - \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0}) - (\delta g^{S_R} - \delta g^{S_0}) V_x^{A}],$$

где $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0}$ и $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_R}$ – энергии Гиббса растворения А в стандартных растворителях S_0 и S_R, δg^{S}, δg^{S_R}, δg^{S_0} – удельные относительные энергии Гиббса образования полости для каждого из растворителей, a и b – параметры, индивидуальные для каждой пары стандартных растворителей S_0 и S_R. Подставляя $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_R}$ вместо $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ в обе части уравнения (4) для случая, когда $S = S_R$, и $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0}$ вместо $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ для случая $S = S_0$, получаем два линейных уравнения с двумя неизвестными a и b. Решая эту систему, получим значения a и b:

$$a = -\frac{(\delta g^{S_0})^{1/2}}{(\delta g^{S_R})^{1/2} - (\delta g^{S_0})^{1/2}}, \\ b = \frac{1}{(\delta g^{S_R})^{1/2} - (\delta g^{S_0})^{1/2}}. \qquad (4a)$$

Значения a и b могут также быть получены методом линейной регрессии.

По сравнению с уравнением (3) для расчета энтальпий неспецифической сольватации, в уравнение (4) внесены следующие изменения. Во-первых, значение параметра δg^{S} рассчитывается из энергии Гиббса сольватации октана в растворителе S ($\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S}$) и в гексадекане ($\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}} = -10.0$ кДж/моль):

$$\delta g^{S} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}}{V_x^{C_8H_{18}}}, \qquad (5)$$

в то время как параметр δh^{S} рассчитывался по уравнению:

$$\delta h^{S} = \Delta_p H^{C_nH_{2n+2}/S} / V_x^{C_nH_{2n+2}}. \qquad (6)$$

Причина этого изменения заключается в том, что энергия Гиббса растворения алканов не является прямо пропорциональной характеристическому объему алкана. Поэтому для расчета δg^{S} всегда использовался один и тот же алкан – октан. Кроме того, энергия Гиббса растворения октана в некоторых растворителях отрицательна. Чтобы иметь возможность извлечь квадратный корень из δg^{S}, из

энергии Гиббса сольватации октана в S вычиталась энергия Гиббса сольватации октана в гексадекане $\Delta_{\text{сольв}}G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}$, которая является наименьшей величиной среди энергий Гиббса сольватации октана в рассмотренных нами растворителях. Эти изменения не затрагивают физический смысл параметра δg^S, отражающего неспецифические взаимодействия растворитель–растворитель. Значения энергий Гиббса сольватации, необходимые для расчета δg^S, были рассчитаны из коэффициентов распределения газ–жидкость, определенных в [19, 20]. Полученные значения δg^S приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметра неспецифического взаимодействия δg^S для различных растворителей S при 298 K

Растворитель	$\delta g^S \times 10^2$, кДж/см^3	Растворитель	$\delta g^S \times 10^2$, кДж/см^3
1,2-Дихлорэтан	3.7	Изопропанол	4.6
1,4-Диоксан	4.1	Иодбензол	2.8
1,4-Ксилол	0.8	Метанол	7.9
2-Бутанон	3.5	Нитробензол	4.6
Анилин	7.4	Нитрометан	9.6
Ацетон	4.8	Нитроэтан	6.2
Ацетонитрил	8.2	N-метилпиррол	6.9
Ацетофенон	4.2	Октанол	2.7
Бензол	1.7	Пиридин	4.6
Бромбензол	2.1	Пропанол	4.8
Бутанол	3.8	Пропиленкарбонат	9.2
Гексадекан	0.0	Тетрахлорметан	0.5
Гексан	0.3	Толуол	1.2
Гептан	0.2	Хинолин	4.5
Декан	0.1	Хлорбензол	1.7
Диэтиловый эфир	1.0	Циклогексан	0.3
ДМСО	10.1	Циклогексанон	3.3
ДМФА	6.7	Этанол	5.6
Изооктан	0.2	Этилацетат	3.2

ЭНЕРГИЯ ГИББСА НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

Для проверки уравнения мы рассчитали энергии Гиббса сольватации для большого числа систем, в которых специфические взаимодействия отсутствуют, и сравнили результаты с литературными данными. Экспериментальные значения энергий Гиббса сольватации были непосредственно взяты из литературных источников [20–25] либо пересчитаны из величин констант распределения между растворителем и газовой фазой $K^A_{D,c}$ (которые также называют коэффициентами растворимости Оствальда L), предельных коэффициентов активности $\gamma^{A/S}_\infty$ или констант Генри K_H.

Мы всегда использовали гексадекан в качестве стандартного растворителя S_0. Значения энергий Гиббса сольватации в гексадекане рассчитаны из коэффициентов растворимости Оствальда L^{16}, приведенных в обширной подборке данных [21]. Стандартный растворитель S_R может быть выбран произвольно, не могут быть использованы только алканы и растворители, взаимодействующие специфически с растворенным веществом A. Использованы два стандартных растворителя S_R: ДМСО ($\delta g^S = 10.1 \times 10^{-2}$ кДж/см^3, $b = 0.31$, $a = 0$) и бензол ($\delta g^S = 1.7 \times 10^{-2}$ кДж/см^3, $b = 0.78$, $a = 0$). Значения характеристических молекулярных объемов V^A_x взяты из работы [21].

Рассчитаны энергии Гиббса сольватации для 50 растворенных веществ, приведенных в табл. 2, в 38 растворителях, приведенных в табл. 1. Из этого набора рассматривались только те пары, где специфические взаимодействия отсутствуют или их вкладом можно пренебречь.

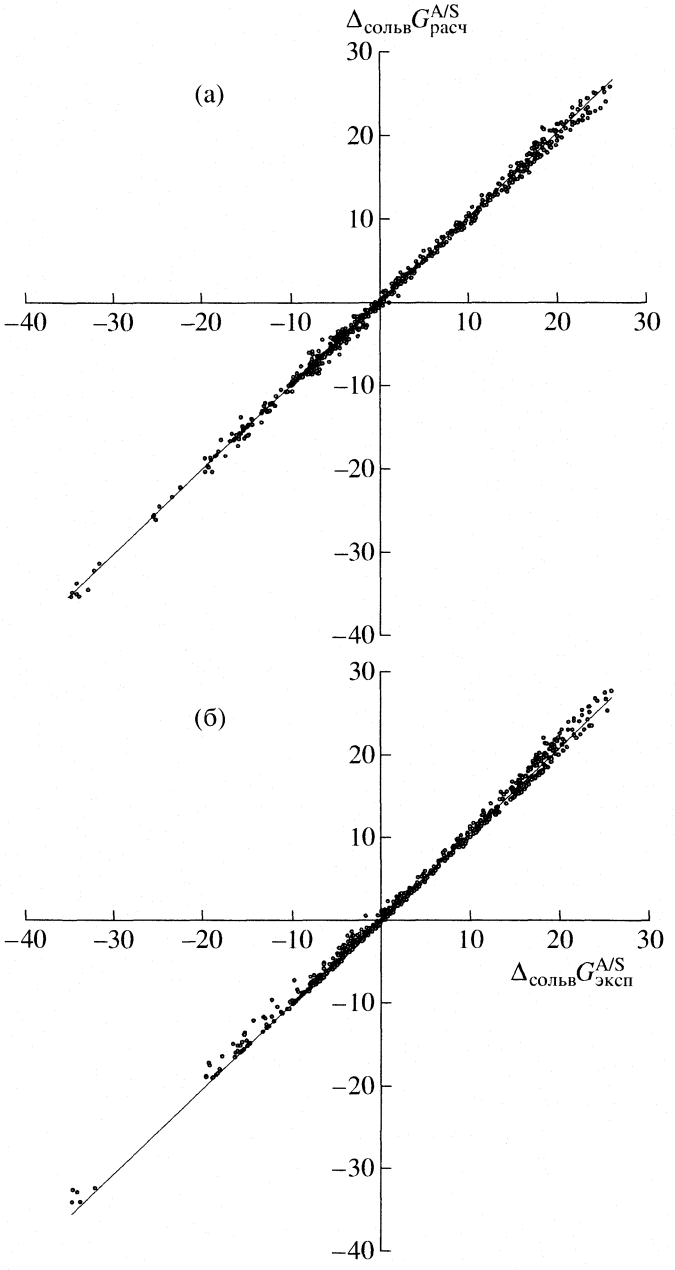
При использовании ДМСО в качестве стандартного растворителя S_R среднеквадратичное отклонение экспериментальных и рассчитанных значений равно 0.85 кДж/моль (рассмотрено 676 систем растворенное вещество – растворитель), в случае бензола (793 системы) оно составило 0.99 кДж/моль. На рисунке показано сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) энергий Гиббса сольватации.

В табл. 3 приведены экспериментальные и предсказанные по уравнению (4) энергии Гиббса испарения для ряда неассоциированных жидкостей. Испарение является процессом, обратным сольватации в собственной жидкой фазе, а потому для жидких при данной температуре веществ A энергия Гиббса испарения равна энергии Гиббса сольватации в самом себе с обратным знаком: $\Delta_{\text{сольв}}G^{A/A} = -\Delta_{\text{исп}}G^A$.

Отклонения предсказанных величин от экспериментальных в большинстве случаев сравнимы с расхождениями в значениях энергий Гиббса сольватации, измеренных различными авторами,

Таблица 2. Значения энергий Гиббса сольватации различных веществ A в стандартных растворителях: гексадекане, ДМСО и бензоле (кДж/моль) при 298 K и характеристические объемы V_x^A (см^3/моль)

Вещество	$V_x^A \times 10^{-2}$	$\Delta_{сольв}G^{A/C_{16}H_{34}}$	$\Delta_{сольв}G^{A/DMSO}$	$\Delta_{сольв}G^{A/C_6H_6}$
He	0.0680	20.9	25.9	23.5
Ne	0.0850	20.0	25.3	22.5
Ar	0.1900	14.9	21.8	17.4
Kr	0.2460	12.2	19.1	14.6
Xe	0.3290	8.8	15.8	11.0
Rn	0.3840	6.0		7.9
H_2	0.1086	17.8	23.5	20.5
N_2	0.2222	16.6	23.3	19.1
CO	0.2220	15.8		18.1
O_2	0.1830	15.1	21.7	17.6
Метан	0.2495	12.8	19.3	15.3
Этан	0.3904	8.2	14.8	10.4
Пропан	0.5313	5.0	13.0	7.2
Бутан	0.6722	1.8	10.3	3.9
Изобутан	0.6722	2.9	12.3	5.2
Пентан	0.8131	−1.3	9.2	0.8
Гексан	0.9540	−4.2	7.0	−2.2
Гептан	1.0949	−7.1	4.9	−4.9
Октан	1.2358	−10.0	2.5	−7.9
Нонан	1.3767	−12.9	1.2	−11.1
Декан	1.5176	−15.7	−0.4	
Циклогексан	0.8454	−5.9	4.4	−3.8
Иодметан	0.5077	−1.0		−0.2
Дихлорметан	0.4943	−0.5		−1.8
1-Пентен	0.7701	−0.7		0.4
Изопрен	0.7271	−1.0	4.7	−0.1
(E)-1,2-Дихлорэтен	0.5922	−2.0	−1.8	−2.4
(Z)-1,2-Дихлорэтен	0.5922	−2.9	−3.4	−3.7
Бензол	0.7164	−4.9	−2.3	−5.1
Толуол	0.8573	−8.0	−4.4	−8.3
Фторбензол	0.7341	−4.9	−3.7	
Хлорбензол	0.8388	−9.9	−7.1	−10.6
Бромбензол	0.8914	−12.1	−9.5	−12.7
Иодбензол	0.9746	−14.7	−13.2	−15.8
1,2-Дихлорбензол	0.9612	−14.8	−12.3	−15.0
Нафталин	1.0854	−18.5	−16.8	−18.8
Бифенил	1.3242	−23.3	−22.4	
Антрацен	1.4544	−32.2	−31.6	−33.9
Ацетон	0.5470	1.3	−1.5	−1.6
2-Бутанон	0.6879	−2.1	−3.4	−4.7
2-Гексанон	0.9697	−7.6	−6.3	−9.8
2-Октанон	1.2515	−13.3	−10.0	−15.4
Ацетонитрил	0.4042	1.1		−3.7
Бензонитрил	0.8711	−12.1	−16.1	−15.6
Нитрометан	0.4237	0.2	−8.9	−4.9
Нитробензол	0.8906	−15.0	−18.1	−18.3
1,4-Диоксан	0.6810	−5.5	−6.2	−7.5
Тетрахлорметан	0.7391	−5.1		−4.1
Тетрафторметан	0.3203	15.5		18.5
SF_6	0.4643	11.7		14.7



Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) значений энергий Гиббса сольватации при использовании ДМСО (а, 676 точек) и бензола (б, 793 точки) в качестве стандартного растворителя S_R в уравнении (4).

что позволяет говорить о корректности уравнения (4).

Таким образом, предложенный нами метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации позволяет успешно предсказывать энергии Гиббса сольватации для большого числа систем без специфических взаимодействий и даст возможность рассчитывать энергии Гиббса специфического взаимодействия в растворах со специфическими взаимодействиями растворитель–растворенное вещество. Хотя ошибки в предсказании значений энергий Гиббса сольватации в среднем выше, чем в методах UNIFAC и LSER, предложенный метод требует знания всего одного параметра растворителя и двух экспериментальных значений энергий Гиббса сольватации растворенного вещества и применим к широкому кругу растворителей, включая ассоциированные. Главным достоинством метода является возможность разделить вклады специфических и неспецифических взаимодействий в $\Delta_{сольв}G^{A/S}$, что позволит применить его к широкому кругу задач, где такое разделение необходимо.

Таблица 3. Экспериментальные и предсказанные по уравнению (4) значения (кДж/моль) энергий Гиббса испарения различных жидкостей A

Жидкость	$\Delta_{исп}G^A$ (4)	$\Delta_{исп}G^A{}_{эксп}$
1,4-Диоксан	7.5	7.3
2-Бутанон	4.5	5.3
Ацетон	1.7	2.3
Ацетонитрил	7.6	6.7
Бензол	5.6	5.3
Бромбензол	13.1	12.5
Гексан	3.7	4.1
Гептан	6.7	7.0
Декан	15.5	16.0
Иодбензол	16.3	16.4
Нитрометан	8.6	7.6
Тетрахлорметан	4.8	4.4
Толуол	8.7	8.2
Циклогексан	5.4	5.1
Хлорбензол	10.8	10.0

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32734-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* // Термодинамика равновесия жидкость–пар. М.: Химия, 1989.
2. *Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M.* // AIChE J. 1975. V. 21. № 6. P. 1086.
3. *Thomas E.R., Eckert C.A.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984. V. 23. № 2. P. 194.
4. *Abraham M.H., Acree W.E.* // New J. Chem. 2004. V. 28. № 12. P. 1538.
5. *Соломонов Б.Н., Новиков В.Б.* // Журн. общ. химии. 2004. V. 74. № 5. P. 758.
6. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
7. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 64. P. 397.
8. *Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А., Климовицкий А.Е., Новиков В.Б.* // Журн. физ. химии. 2005. V. 79. № 7. P. 1265.
9. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 64. P. 405.
10. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Klimovitskii A.E.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 11. P. 1132.
11. *Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А., Новиков В.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. V. 79. № 7. P. 1199.
12. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B.* // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. № 4. P. 263.
13. *Solomonov B.N., Sedov I.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 9298.
14. *Соломонов Б.Н., Седов И.А., Варфоломеев М.А.* // Журн. физ. химии. 2006. V. 80. № 4. P. 659.
15. *Ben-Naim A.* // Solvation Thermodynamics. N. Y.: Plenum Press, 1987.
16. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. № 4. P. 243.
17. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Докл. АН СССР. 1978. V. 243. P. 1499.
18. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. V. 52. № 10. P. 2154.
19. *Rohrschneider L.* // Anal. Chem. 1973. V. 45. № 7. P. 1241.
20. *Park J.H., Hussam A., Couasnon P., Fritz D., Carr P.W.* // Ibid. 1987. V. 59. № 15. P. 1970.
21. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. № 8. P. 1777.
22. *Rohrschneider L.* // Anal. Chem. 1973. V. 45. № 7. P. 1241.
23. *Abraham M.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 8. P. 2085.
24. *Thomas E.R., Newman B.A., Long T.C., et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. № 4. P. 399.
25. *Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1990. V. 60. № 6. P. 1200.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 823–826

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

REDUCTION OF HEXANITROCOBALTATE(III) ION IN THE PRESENCE OF HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

© 2008 S. P. Sovilj*, V. M. Vasić**, D. Lj. Stojić**

*University of Belgrade, Serbia

**Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

E-mail: ssovilj@chem.bg.ac.yu

Received March 7, 2007

The influence of cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the kinetics of the spontaneous reduction of the analytically important compound, sodium hexanitrocobaltate(III) has been studied. The spontaneous reduction was monitored spectrophotometrically at pH 2 and 5 and at concentrations of CTAB from 1×10^{-5} to 5×10^{-4} M. The mechanism of this process has been described by means of two consecutive first-order reactions. Decrease in of the reduction rate constant at pH 5 in solutions containing CTAB in concentrations of 5.6×10^{-5} M (critical micellar concentration) has been observed compared with its rate in an aqueous solution. These effects could be explained by electrostatic and hydrophobic/hydrophilic interactions between micellar pseudophase and hexanitrocobaltate(III) ion.

Much of the interest in complexes of the nitrite ion is focused on its ability to function in a variety of ways [1]. The most common mode of function is the unidentate bonding through oxygen to give a nitrito complex, or through nitrogen to give a nitro complex. Numerous informations have been gathered not only about the way in which the ligand is bound to the metal, but also about the factors, which apparently influence the mode of the adopted coordination, and about the nature of metal-nitrite bond. The decomposition of hexanitrocobaltate(III) complex solution, producing hexa coordinated Co(II) ion by replacement of nitro groups by other ligands, including water, has been the subject of investigation by many authors [2–7]. The kinetics of the spontaneous reduction of this complex salt in dilute aqueous solutions [8], as well as in ethanol–or acetone–water mixtures [9], with proposed mechanism have been reported. The reduction of hexanitrocobaltate(III) ion in the water-organic solvents mixtures was much slower the corresponding reaction in water.

In this paper the influence of the cationic surfactant hexadecyl trimethylammonium bromide (CTAB) micelles on the spontaneous reduction of hexanitrocobaltate(III) ion was studied. The care was paid to find the appropriate media for stabilization of Co(III) in respect to Co(II) retarding the spontaneous reduction of this analytically important compound, since the mechanism is already well understood in solutions without surfactant, over the broad acidity range [8, 9]. Although a great deal of the data in the field of the micellar effects on organic reactions has been reported [10–14], much less effort has been undertaken towards the inorganic reactions [15, 16], making them an especially challenging area. These studies are important not only from the viewpoint of inorganic reaction mechanisms, but also from biochemical aspects [17], especially as models of electron transfer and ligand-exchange reactions on the surface of a biomembrane or at the interface of globular protein.

EXPERIMENTAL

All reagents were commercial, high purity products. Dilute aqueous hexanitrocobaltate(III) ion solutions (1×10^{-4} M) were prepared by adding the weighted amount of the reagent grade $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (Merck) to water solutions of the desired acidity in the absence and in the presence of CTAB (from 1×10^{-5} to 5×10^{-4} M). The acidity was adjusted by addition of the appropriate aliquot of 0.05 M HNO_3 and 0.05 M $NaNO_3$ mixture, keeping the ionic strength of 0.1 M. Absorption spectra (250–600 nm) were recorded and kinetics of spontaneous reduction followed by monitoring the change of the absorbance at 360 nm on a Beckman UV/VIS 5360 spectrophotometer at 298 K. All kinetic measurements were reproducible within the limits of error of 5%. The quoted values are the averages of at the least five runs under the same experimental conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra. The absorption spectra of $1 \times \times 10^{-4}$ M sodium hexanitrocobaltate(III) in water and in the presence of 1×10^{-3} M CTAB were recorded immediately after dissolution. Two charge transfer (CT) bands presented in aqueous solution [18] exist also in the presence of the micelle. The absorption band at 360 nm is specific for a N-bonded nitro ligand. Both ligands, nitro and nitrito, however, have a strong absorption at about 266 nm. The appearance of these bands in the water and in the presence of micelle indi-

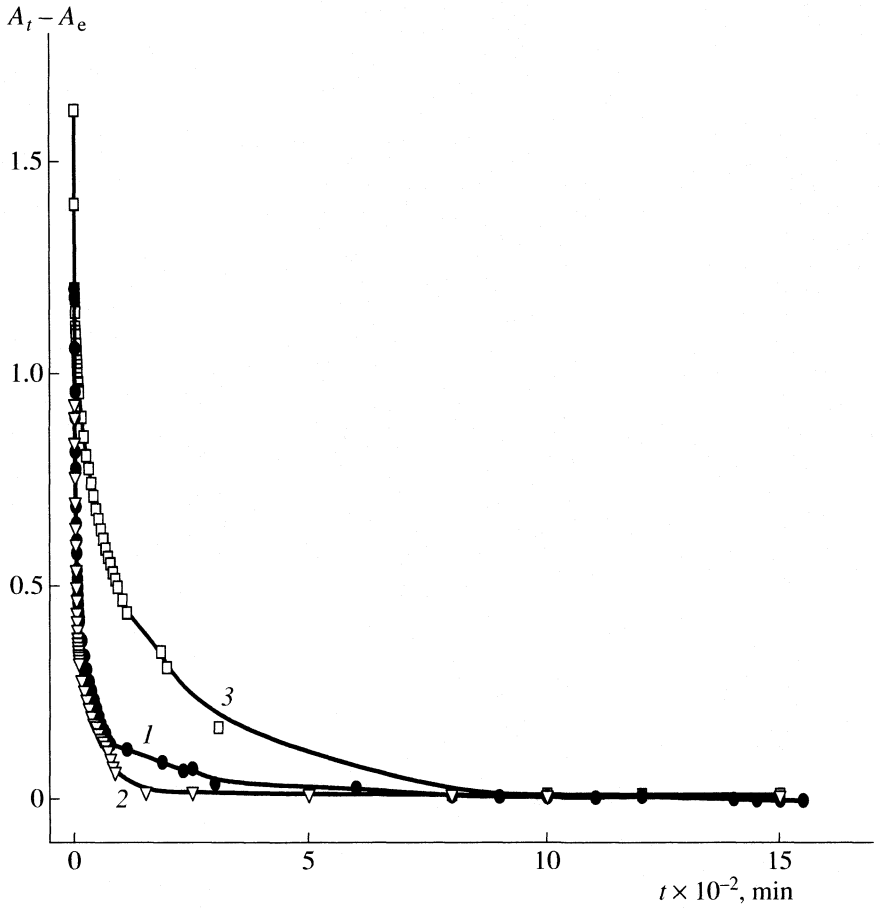


Fig. 1. Plot of absorbance vs. time according to Eq. (1) for the reduction of 1.0×10^{-4} M $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 298 K at 360 nm, pH 5, in solutions contained 0 (*1*), 1.0×10^{-5} (*2*) and 1.0×10^{-4} M CTAB (*3*). The lines represent Eq. (1), fitted to the experimental points by means of a computer program.

cates their similar origin. These peaks disappeared after 48 hours, as it was seen previously [8, 9].

Spontaneous reduction of hexanitrocobaltate(III) ion. The effect of CTAB on the rate of this spontaneous reduction was investigated at pH 2 and 5 and in the concentration range of CTAB from 1×10^{-5} M to 5×10^{-4} M. The measured absorbancies at 360 nm were fitted by means of a computer program to the two-exponential expression, as shown below:

$$A_t - A_e = K_1 \exp(-k_1 t) + K_2 \exp(-k_2 t). \qquad (1)$$

The expression (1) is characteristic for two consecutive first-order reactions [19]: $X \xrightarrow{k_1} Y \xrightarrow{k_2} Z$. Here, k_1 and k_2 are first-order rate constants, where k_1 refers to a ligand substitution and k_2 to the reduction of the Co(III), according to the model proposed in the next section. The constants K_1 and K_2 must satisfy the equality: $K_1 + K_2 = A_0 - A_e$. The absorbances A_0, A_t and A_e refer to zero time t_0, time t and infinite time t_∞, respectively. The data $\ln(A_t - A_e)$ against time according to Eq. (1) adequately fit a first-order expression (Fig. 1). The dependence of the constants, k_1 and k_2 on surfactant concentration in the solutions containing 1×10^{-4} M Co(III) complex, k_1 at pH 5 and k_2 at pH 2 and 5 is presented in Fig. 2. The results of kinetic measurements are collected in the table. The presence of micelles has a two-fold effect on these processes.

The results of kinetic measurements according to Eq. (1); 1.0×10^{-4} M $Na_3[Co(NO_2)_6]$ at pH 5 and 298 K

$c_{CTAB} \times 10^4$, M	k_1, min^{-1}	$k_2 \times 10^2$, min^{-1}	K_1	K_2
0	0.299	1.10	0.746	0.706
0.1	0.292	1.10	0.929	0.796
0.5	1.08	1.40	0.470	0.718
1.0	0.626	1.41	0.099	0.213
3.0	0.173	0.38	0.164	0.433
5.0	0.330	0.23	0.159	1.422

First, the rate constant k_1 increases with increasing CTAB concentration up to $\log c = -4.25$, at which it

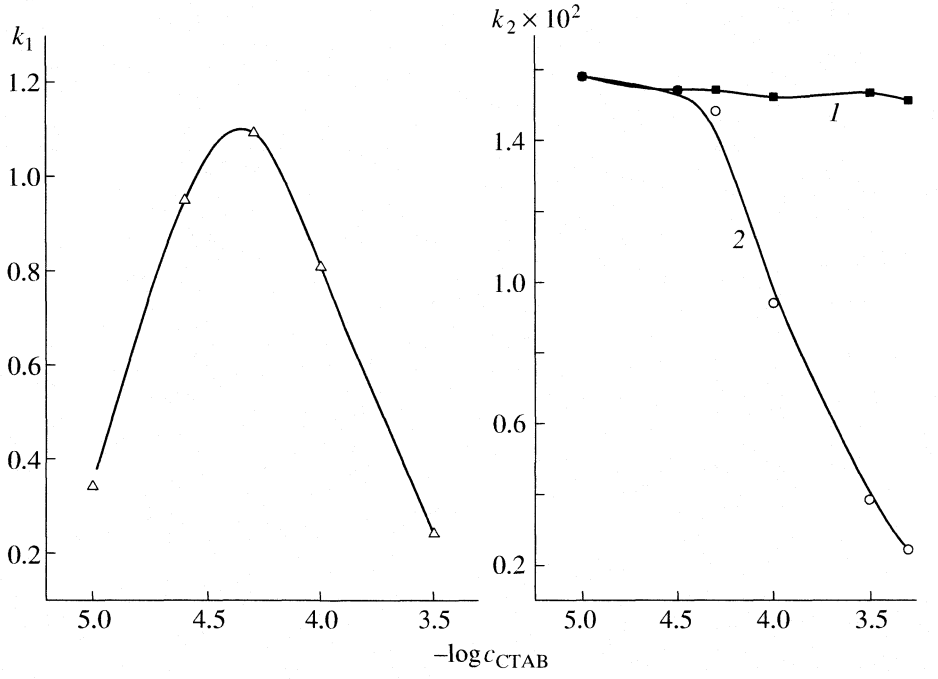


Fig. 2. Values of k_1 at pH 5 and k_2 at pH 2 (*1*) and 5 (*2*) as a function of micellar concentration at 1.0×10^{-4} M cobalt(III) complex concentration.

reaches its highest value. With further increasing CTAB concentration k_1 value decreases indicating that this reaction turns to become slower. Second, the reduction rate k_2 in low acidity solutions (pH 5) decreases about ten times in the presence of CTAB with concentrations greater than 6×10^{-4} M. In the acidic solutions (pH 2), the value of k_2 is not affected significantly in the presence of the surfactant (Fig. 2). At the other hand, kinetic measurements of k_2 dependence on CTAB concentration at pH 5 can be used for the precise detection of the surfactant concentration at which the micelle formation occurs, which is generally considered to be critical micellar concentration (CMC) of the surfactant. It should be noticed that the CMC value obtained from k_2 dependence on CTAB concentration (5.6×10^{-6} M at pH 5) is smaller than the reported CMC value at zero ionic strength. It is also obvious that it agrees very well with the maximum of k_1 vs. $\log c_{CTAB}$ at pH 5 (Fig. 2). Finally, k_2 depends not only on ligand substitution, but also on Co(III) reduction. Hence, k_2 values are smaller in respect to k_1. The variation in K_1 and K_2 is ordinary (see table) and approximately those as previously reported [8, 9] for the process which involves the two rate-limiting steps claimed.

Interpretation of the results. In aqueous solution of hexanitrocobaltate(III) ion, as it is known [2, 7], a variety of Co(III) species are present. All contain at least four nitro ligands, often five with the remaining position(s) being filled by nitrite or/and aqua group(s). All of these species have been detected by ^{14}N- and ^{17}O-NMR [7]. Taking this account, the same model as in an aqueous solution [8] and in the water-organic solvents [9] can be applied to the solution containing surfactant, because it can provide at least equally good explanation of the data. An attractive possibility is a fast nitro-nitrito ligand intramolecular isomerization [8, 9]:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-} \Leftrightarrow [Co(NO_2)_5(ONO)]^{3-}.$$

The next predictable process involves the first-order substitution of a nitrito ion by the water molecule:

$$[Co(NO_2)_5(ONO)]^{3-} + H_2O \xrightarrow[(fast)]{k_1} [Co(NO_2)_5(H_2O)]^{2-} + NO_2^-. \quad (2)$$

The intermediate $[Co(NO_2)_5(H_2O)]^{2-}$ could be also subject to the rapid nitro–nitrito isomerization:

$$[Co(NO_2)_5(H_2O)]^{2-} \Leftrightarrow [Co(No_2)_4(ONO)(H_2O)]^{2-}.$$

A relatively slow spontaneous reduction of Co(III) to Co(II) that follows is associated with NO_2 release

$$[Co^{III}(NO_2)_4(ONO)(H_2O)]^{2-} + H_2O \xrightarrow[(slow)]{k_2} [Co^{II}(NO_2)_4(H_2O)_2]^{2-} + NO_2. \quad (3)$$

In this reaction the reducing agent is the nitrito ligand, ONO^-, a more efficient ligand than NO_2^- ion [8, 9] in the sense of Co(II) stabilization. The process of an intramolecular ligand isomerization facilitates nitrito ligand exchange. The nitrito ligand, ONO^-, is a weak π-donor that increases the electron density at the cobalt

ion. It makes smaller ligand field splitting, and complex becomes labile towards substitution. At the other hand, as a π-donor the nitrito ligand should be a better reducing agent that favors the high spin $Co^{2+}[(t_{2g})^5(e_g)^2]$ complex formation. On the contrary, nitro ligand, as a π-acceptor, stabilizes $Co^{3+}[(t_{2g})^6]$ complex. Thus, nitrito ligand is simultaneously replaced by water molecule and then oxidized to gaseous NO_2 which is associated further with hydrogen ions production (Eq. (3)). The resulting $[Co^{II}(NO_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ complex is labile regarding ligand exchange and nitro ligands are rapidly substituted by water. The last reaction

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + NO_3^- + H^+ \qquad (4)$$

finished this cycle.

All the complex species and products of the reactions listed in the equations intrinsically have been identified after dissolution of the $Na_3[Co(NO_2)_6]$ in water: the nitrite and nitirite/aquated complexes of Co(III) by NMR spectrometry [7], the products, fully aquated $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ complex ion [8], nitrous and nitric acids by polarography [2].

Although the proposed mechanism was not affected by the presence of cationic surfactant, both first-order rate constants depend on CTAB concentration and pH. The effect could be controlled by electrostatic and hydrophobic interaction between the micelle pseudophase and the complex ion. The cationic micelles provide a significant dispersed positively charged surface in solution [20] and consequently all the hexanitrocobaltate(III) anion are on the micelle surface [21]. Such a completely positively charged surfactant influences the structural characteristics of the complex and seems to have an imply only on its solution properties and reactivity but not on the mechanisms model. Therefore, in the presence of cationic micelles, the complex salt is effectively separated and both the reactions, substitution and reduction, are slower. Another important characteristic of micelles is that the aqueous phase penetrates into the micelle [17] and the water concentration decreases. Thus, the substitution of ONO^- ligands by water molecules is much slower. At lower acidity, the influence of micelles on the Co(III) ⟶ Co(II) reduction is negligible, probably indicating the appearance of pre-micelle aggregates [22, 23]. This approach opens up further intriguing prospects for studies.

The financial support for this study was granted by the Ministry of Science and Environmental Protection of the Republic Serbia, Grant № 142028.

REFERENCES

1. M.A. Hitchman and G.L. Rowbottom, Coord. Chem. **42** 55 (1985) and references cited therein.
2. J.B. Willis, J.A. Friend and D.P. Mellor, J.Am. Chem. Soc. **67**, 1680 (1945).
3. I.V. Matsko, Yu.E. Selyaninov and G.A. Shagisultanova, Russ. J. Inorg. Chem. **12**, 351 (1967).
4. M.B. Ćelap, T.J. Janjić and P.N. Radivojša, Rev. Chim. Min. **10**, 607 (1973).
5. N. Juranić, M.B. Ćelap, D. Vučelić, M.J. Malinar and P.N. Radivojša, Spectrochim. Acta **35A**, 97 (1979).
6. K.D. Rose and R.G. Bryant, Inorg. Chem. **18**, 2130 (1979).
7. R.C. Buist, S.C.F. Au-Yeung and D.R. Eaton, Can. J. Chem. **63**, 3558 (1985).
8. S.P. Sovilj, I.J. Gal and A. Todorović, J. Serb. Chem. Soc. **57**, 105 (1992).
9. S.P. Sovilj, V.M. Vasić and D.Lj. Stojić, Spectrosc. Lett. **31**, 71 (1998).
10. E.H. Cordes, Ed. *Reaction Kinetics in Micelles*, Plenum Press, New York, 1973.
11. H.J. Fendler and E.J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Micromolecular Systems*, Plenim Press, New York, 1975.
12. A.D. Ryabov and V.N. Goral, J. Biolog. Inorg. Chem. **2**, 182 (1997).
13. K. Mallick, S. Jewrajka, N. Pradhan and T. Pal, Current Science **80**, 1408 (2001).
14. A. Patist, J.R. Kanicky, P.K. Shukla and D.O. Shan, J. Colloid and Interface Sci. **245**, 1 (2002).
15. V.M. Vasić, M.S. Tošić and J.M. Nedeljković, J. Phys. Org. Chem. **9**, 398 (1996).
16. M.S. Tošić, V.M. Vasić, J.M. Nedeljković and Lj.A. Ilić, Polyhedron **7**, 1157 (1997).
17. *C.O. Rangel-Yagui, A. Pessoa, Jr.* and L.C. Tavares, J. Pharmaceut. Sci. **8**, 147 (2005).
18. A. Garnier, J. Chim. Phys. Physiochim. Biol. **67**, 1440 (1970).
19. F. Basolo and R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Ed. John Willey and Sons, New York, 1967.
20. R.D. Koehler, S. Raghavan and E.W. Kaler, J. Phys. Chem. **104**, 1035 (2000).
21. A.C. Dush, J. Prusti, J. Pradhan and P.K. Das, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **86**, 507 (1990).
22. N. Ouarti, A. Marques, I. Blagoeva and M.-F. Ruasse, Langmuir **16**, 2157 (2000).
23. L.G. Ionescu, V.L. Trindade and E.F. de Souza, Langmuir **16**, 988 (2000).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 827–831

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.937:544.3

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СОЛЬВАТАЦИЮ И КООРДИНАЦИОННУЮ НЕНАСЫЩЕННОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ РЯДА СТРУКТУРНОРОДСТВЕННЫХ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ-2,2' И ПОРФИНА

© 2008 г. Е. В. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, М. Б. Березин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.07.2006 г.

На основе опубликованных ранее и новых результатов калориметрического исследования процессов растворения комплексов меди(II), кобальта(II), цинка(II), никеля(II) и ртути(II) с 3,3',4,4',5,5'-гексаметилдипирролилметеном-2,2', 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметеном-2,2', 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутилдипирролилметеном-2,2' (A) и 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфином в различных органических растворителях рассчитаны энтальпии переноса $\Delta_{tr}H°$ из бензола и оценены вклады от специфической сольватации соединений за счет дополнительной координации ($\Delta_cH°$) молекул электронодонорных растворителей (пиридин, ДМФА). Установлено, что наибольшую координационную ненасыщенность и способность к дополнительной координации проявляют комплексы меди(II) и ртути(II) с лигандом A. Обсуждено влияние природы металла – комплексообразователя, различий в алкилировании лиганда, свойствах растворителей, а также эффекта макроциклизации на сольватацию и координационную ненасыщенность металлокомплексов.

Известно, что лиганды дипирролилметенов находят все большее применение в анализе и экстракции микроколичеств тяжелых металлов из водной среды в органические растворители [1, 2]. В связи с этим значительный интерес представляют закономерности влияния структурных факторов и природы среды на сольватацию дипирролилметенатов протоно-, электронодонорными и неполярными органическими растворителями, для выяснения которых оказался эффективным метод калориметрии растворения [3–5]. В связи с этим в настоящей работе проведен анализ опубликованных нами ранее [3, 4] данных по энтальпийным характеристикам процессов растворения и специфической сольватации хелатов меди(II), кобальта(II), цинка(II), никеля(II) и ртути(II) с 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутилдипирролилметена-2,2' (**I**) и новых данных по соответствующим характеристикам для группы металлокомплексов 3,3',4,4',5,5'-гексаметилдипирролилметена-2,2' (**II**), 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметена-2,2' (**III**) и 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфина (**IV**).

На основе энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H°$) рассчитаны энтальпии переноса ($\Delta_{tr}H°$) из бензола (табл. 1, 2) и энтальпии специфической сольватации металлокомплексов за счет дополнительной

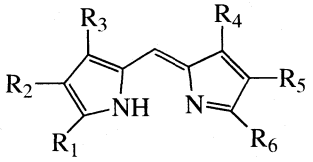
Таблица 1. Стандартные энтальпии (кДж/моль) растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса ($\Delta_{tr}H°$) из C_6H_6 комплексов ML_2 (HL – **I**) [4, 6, 7], H_2P и CuP

Соединение	$\Delta_{sol}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$\Delta_{tr}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$
	C_6H_6	1-PrOH		ДМФА		Py		$CHCl_3$	
CuL_2	19.1 ± 0.4	19.9 ± 0.5	0.8	–23.1 ± 0.7	42.2	–10.8 ± 0.5	29.9	18.8 ± 0.6	0.3
NiL_2	20.4 ± 0.9	31.8 ± 0.6	11.4	5.8 ± 0.6	14.6	–9.4 ± 0.2	29.8	16.7 ± 0.4	3.7
ZnL_2	21.5 ± 0.7	29.4 ± 0.5	7.9	12.2 ± 0.4	9.3	–7.5 ± 0.3	29.0	20.5 ± 0.5	1.0
HgL_2	34.0 ± 0.9	26.1 ± 0.8	–7.9	9.0 ± 0.4	25.0	12.2 ± 0.5	21.8	46.0 ± 0.8	–12.0
CoL_2	19.8 ± 0.7	24.6 ± 0.3	4.8	20.2 ± 0.6	–0.4	17.9 ± 0.4	1.9	24.0 ± 0.8	–4.2
H_2P	47.1 ± 0.4	–	–	–	–	35.1 ± 0.5	7.0	22.6 ± 0.6	24.5
CuP	40.7 ± 0.4	–	–	–	–	35.1 ± 0.6	5.6	–22.4 ± 0.7	18.3

Таблица 2. Изменение энтальпии при растворении ($\Delta_{sol}H°$), энтальпии переноса ($\Delta_{tr}H°$) из бензола комплексов *d*-металлов с дипирролилметенами (**II**, **III**) в органических растворителях при 298.15 K

Соединение	$\Delta_{sol}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$\Delta_{tr}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$
	C_6H_6	1-PrOH		ДМФА		$CHCl_3$	
$Cu(\mathbf{II})_2$	35.8 ± 1.5	38.1 ± 0.8	2.5	30.5 ± 0.9	5.3	28.9 ± 1.6	6.9
$Cu(\mathbf{III})_2$	30.1 ± 0.7	31.3 ± 1.2	1.2	24.7 ± 1.2	5.4	21.2 ± 1.2	8.9
$Zn(\mathbf{II})_2$	32.6 ± 0.8	36.5 ± 0.9	3.9	28.5 ± 1.0	4.1	25.5 ± 1.3	7.1
$Zn(\mathbf{III})_2$	11.2 ± 0.8	13.7 ± 0.8	2.5	6.0 ± 0.4	5.2	2.5 ± 0.5	8.7

координации ($\Delta_cH°$) электронодонорных молекулярных лигандов – пиридина и ДМФА

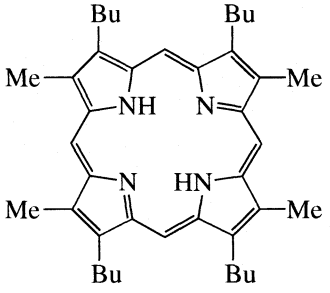


Лиганд (**HL**) дипирролилметена-2,2'

I: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = Me$, $R_2 = R_5 = Bu$

II: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = Me$

III: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = Me$, $R_2 = R_5 = Et$,



Лиганд ($\mathbf{H_2P}$) 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфина **IV**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганды **II–IV** и их комплексы с медью(II) и цинком(II) синтезировали и идентифицировали согласно [5, 8–10]. Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре Specord-M40. Твердые образцы соединений перед калориметрическим экспериментом измельчали и сушили в вакууме при 353 K до постоянной массы. Органические растворители (бензол, хлороформ, пиридин) очищали согласно традиционным методикам [11], содержание воды, определенное титрованием по Фишеру, не превышало 0.02%.

Калориметрические измерения энтальпий растворения соединений в органических растворителях проводили при 298.15 K на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры. Методика проведения эксперимента подробно изложена в [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работах [3–5] отмечено, что для лигандов и солей линейных олигопирролов характерна тенденция максимального увеличения эндотермичности процессов растворения в 1-PrOH. Полученные данные (табл. 1, 2) свидетельствуют, что такая же закономерность сохраняется и для дипирролилметенатов. Среди металлокомплексов дипирролилметена **I** наиболее положительным значением $\Delta_{tr}H°$ в 1-PrOH характеризуется NiL_2 (табл. 1). Процесс растворения в бензоле и хлороформе наиболее эндотермичен для комплекса $Hg(\mathbf{I})_2$. Как показано в [4] по результатам спектральных исследований, комплекс HgL_2 устойчив в электронодонорных растворителях, но в бензоле и хлороформе со временем разрушается с образованием свободного лиганда. В соответствии с литературными данными [12] начальная стадия процесса сопровождается образованием переходных π- и/или σ-комплексов с молекулами бензола и хлороформа, в составе которых лиганд поляризован значительно сильнее, чем в других растворителях. Очевидно, перечисленные факторы обусловливают высокую эндотермичность процесса сольватации комплекса HgL_2 в бензоле и хлороформе.

Отрицательные значения энтальпий переноса комплексов ML_2 ($M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}$) из бензола в протонодонорный хлороформ и полярные электронодонорные растворители (пиридин, ДМФА) могут быть вызваны:

1) усилением сольватации поляризованной ионом металла π-системы хромофора дипирролилметена более полярным растворителем;

2) дополнительной координацией электронодонорных молекул растворителя комплексами.

Оба отмеченных выше сольватационных фактора обычно сопровождаются сольватохромными эффектами в виде гипсохромного сдвига λ^1 в спектре комплекса в полярных растворителях в

Таблица 3. Изменение энтальпии в процессе дополнительной координации ($\Delta_c H°$, кДж/моль) электронодонорных лигандов комплексами дипирролилметенов (**I–III**) и сольватохромный эффект ($\Delta\lambda^1_{solv} = \lambda^1_{(i)} - \lambda^1_{(C_6H_6)}$, нм) в ЭСП их растворов в органических растворителях

ML_2	$-\Delta_c H°$	$\Delta\lambda^1$	$-\Delta_c H°$	$\Delta\lambda^1$	ML_2	$\Delta_c H°$	$\Delta\lambda^1$
	Py		ДМФА			ДМФА	
$Co(\mathbf{I})_2$	0.1	0	2.0	−2	$Cu(\mathbf{II})_2$	−0.7	−4
$Hg(\mathbf{I})_2$	20.0	−8	27.4	−11	$Cu(\mathbf{III})_2$	−0.8	+1
$Zn(\mathbf{I})_2$	27.2	0	11.7	−4	$Zn(\mathbf{II})_2$	6.4	−2
$Ni(\mathbf{I})_2$	28.0	−2	17.0	−1	$Zn(\mathbf{III})_2$	5.2	+7
$Cu(\mathbf{I})_2$	28.1	−1	44.6	−4			

сравнении с неполярными [13] за счет ослабления ауксохромного воздействиия иона металла на π-систему хромофора, что подтверждается данными табл. 3. Так, перенос комплексов $M(\mathbf{I})_2$ и $Cu(\mathbf{II})_2$, $Cu(\mathbf{III})_2$ из бензола в электронодонорные растворители сопровождается гипсохромным смещением первой полосы в ЭСП. В соответствии с литературными данными [14–16] и результатами термогравиметрического анализа кристаллосольватов дипирролилметенатов с пиридином и ДМФА [17] в электронодонорных растворителях тетраэдрическая конфигурация координационного узла комплекса может изменяться на октаэдрическую за счет дополнительной координации электронодонорных лигандов. Поэтому основной причиной больших отрицательных значений $\Delta_{tr}H°$ комплексов ML_2 в растворителях с выраженными электронодонорными свойствами (Py, ДМФА) может быть дополнительная координация.

Анализ координационной ненасыщенности комплексов ML_2 и их способности к дополнительной координации электронодонорных молекулярных лигандов можно провести на основе оценки энтальпийных вкладов от дополнительной координации ($\Delta_c H°$), рассчитанных как разность $\Delta_{tr}H°$ комплекса и лигандов из бензола в электронодонорный растворитель по уравнению

$$\Delta_c H° = \Delta_{tr}H°_{ML_2} - 2\Delta_{tr}H°_{HL}. \quad (1)$$

Такой подход справедлив при соблюдении универсального характера сольватации лигандов **I–III** бензолом, пиридином и ДМФА (табл. 1–3) и комплексов ML_2 бензолом. Расчетные значения $\Delta_c H°$ для комплексов металлов с лигандами **I–III** представлены в табл. 3. Анализ величин $\Delta_c H°$ свидетельствует о том, что координационная ненасыщенность заметно проявляется у ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+} и практически отсутствует у иона Co^{2+} в составе соответствующих хелатных комплексов с лигандом **I**, а также Cu^{2+} и Zn^{2+} в комплексах с лигандами **II** и **III**. Очевидно, увеличение основности лиганда дипирролилметена за счет роста степени метилирования приводит к упрочнению координационных связей M–L и повышению координационной насыщенности иона металла. Дополнительным фактором, препятствующим эффективным координационным взаимодействиям в комплексах ML_2 с лигандом **I**, могут быть стерические эффекты объемных этильных и бутильных заместителей.

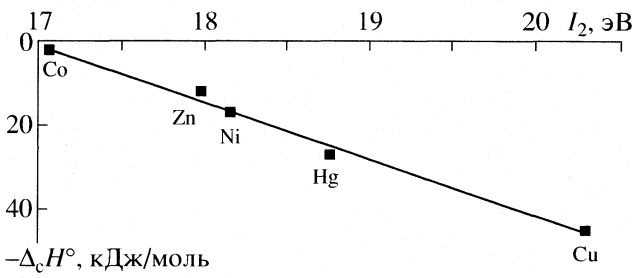
Увеличение отрицательных значений $\Delta_c H°$ в пиридине наблюдается в следующем ряду хелатов дипирролилметена **I**:

$$CoL_2 \ll HgL_2 < ZnL_2 < NiL_2 \approx CuL_2.$$

Закономерность в ДМФА отличается положением комплекса ртути(II):

$$CoL_2 \ll ZnL_2 < NiL_2 < HgL_2 < CuL_2.$$

Расположение изозарядных ионов металлов в этом ряду соответствует ряду увеличения второго потенциала ионизации I_2 металлов комплексообразователей (рисунок). Можно также отметить, что приведенный ряд справедлив для комплексов,



Зависимость изменения энтальпий дополнительной координации комплексами ML_2 с лигандом **I** молекул ДМФА ($\Delta_c H°$) от второго потенциала ионизации металла – комплексообразователя (I_2).

характеризующихся средним значением энергии стабилизации полем лигандов [18].

Сравнительный анализ численных значений $\Delta_c H°$ в пиридине и ДМФА свидетельствует, что в составе ML_2 ионы Hg^{2+} и Cu^{2+} проявляют большую склонность к дополнительной координации молекулярного лиганда, содержащего в качестве донорного атома кислород, а не азот. Для Zn(II) и Ni(II) в комплексах с дипирролилметеноном **I** способность к дополнительной координации увеличивается при замене ДМФА на Ру, т.е. с ростом электронодонорных свойств растворителя (табл. 3).

Для всех комплексов, за исключением ZnL_2, увеличение отрицательных значений $\Delta_c H°$, т.е. усиление координации дополнительных лигандов при переходе от одного растворителя к другому, как и следовало ожидать, сопровождается увеличением гипсохромного сдвига λ^1 (табл. 3) за счет уменьшения поляризации хромофора.

Здесь вполне уместно сравнить свойства комплексов Cu(II) с дипирролилметеноном **I** – CuL_2 и его макроциклическим аналогом порфином **IV** – CuP, что наглядно демонстрирует влияние макроциклического эффекта. Плоскостная структура молекулы и макроциклический эффект экранирования координационного центра (MN_4) в комплексе CuP вызывают резкое изменение координационных свойств иона металла. Так, величина энтальпии дополнительной (аксиальной) координации $\Delta_{a.c}H°$ пиридина молекулой CuP, рассчитанная из данных табл. 1 в соответствии с уравнением

$$\Delta_{a.c}H° = \Delta_{tr}H°_{CuP} - \Delta_{tr}H°_{H_2P}, \qquad (2)$$

равна 2.4 кДж/моль, т.е. в пределах экспериментальной погрешности незначительно отличается от нуля. Таким образом, ион меди(II), находясь в составе комплекса CuP в квадратноплоскостной конфигурации [6, 7, 10, 20] и будучи экранирован ароматической π-системой, полностью теряет способность к дополнительной координации электронодонорных молекулярных лигандов, что характерно для большинства комплексов меди с классическими синтетическими порфиринами.

Результаты анализа термодинамических характеристик сольватации олигопирролов позволяют сделать следующие основные теоретические и практически значимые выводы. Состояние линейных олигопирролов и их производных в растворах, главным образом, определяется универсальной сольватацией заместителей и ароматических фрагментов, в том числе π-π-взаимодействиями с ароматическими растворителями. Растворению лигандов синтетических алкилзамещенных линейных олигопирролов и природных желчных пигментов с кислородсодержащими фрагментами (наиболее токсичным из которых является билирубин) способствует повышение полярности, протоно- и электронодонорных свойств среды за счет дополнительных вкладов от универсальных взаимодействий и специфической сольватации ≥N-, >NH- и кислородсодержащих групп. Подбором оптимального сочетания полярности и электронодонорных свойств компонентов смешанного растворителя можно значительно увеличить растворимость желчных пигментов в органических средах, эффективность экстракции природных тетрапирролов из биологических образцов, физиологических и др. водных растворов. Для координационно ненасыщенных комплексов дипирролилметенов наиболее сольватирующими являются растворители с выраженными электронодонорными свойствами. Растворению гидробромидов олигопирролов, проявляющих в органических растворителях свойства слабых электролитов, благоприятствует повышение полярности и основности среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96341-Р-центра).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moon S.Y., Cha N.R., Kim Y.H. et al.* // J. Org. Chem. 2004. Т. 61. № 1. P. 181.
2. *Falk H.* The Chemestry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. Springer. N. Y.: Wien, 1989. 621 p.
3. *Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2040.
4. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Семейкин А.С. и др.* // Там же. 2002. Т. 72. № 8. С. 1391.
5. *Семейкин А.С., Березин М.Б.* // Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 7.
6. *Березин Б.Д.* Координационные свойства порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
7. *Быховский В.Я.* // Матер. 34-х баховских чтений. М.: Наука, 1979. С. 30.
8. *Пашанова Н.А., Лебедева Н.Ш., Семейкин А.С. и др.* // Деп. в ВИНИТИ. 23.01.98. № 183–В98. 15 с.
9. *Чернова О.М.* Взаимосвязь строения и свойств метилзамещенных дипирролилметенов и их структурных аналогов: Автореф. дис. .... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, ИХР РАН, 2003. 143 с.
10. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
11. *Вайсбергер А.П., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Пер. с англ. Н.Н. Тихомировой. М.: Изд-во Иностр. лит. 1958. 505 с.
12. *Посон П.* Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1970. 238 с.

13. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1595.
14. *Березин Б.Д.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 66. № 4. С. 483.
15. *Porretta G.C., Cerreto F., Fioravanti R. et al.* // Farmoco. Ed. Sci. 1989. V. 44. № 1. P. 51.
16. *Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 1. С. 84.
17. *Antina E.V. , Guseva G.B., V'yugin A.I.* // Rus. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S1.
18. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д.* Физикохимия комплексов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 236 с.
19. Porphirins and Metalloporphirins / Ed. by K.M. Smith. Amsterdam: Elsevier, 1975. 910 p.
20. *Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Тез. докл. XXII Научн. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов "Координационная химия металлопорфиринов с элементами VIII группы". Иваново, 2001. С. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 832–837

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.29'054.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ В СИСТЕМЕ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД – ВОДА

© 2008 г. И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2007 г.

Проведен обзор данных методов протонной магнитной спин-спиновой релаксации, рефрактометрии, акустической спектроскопии, денсиметрии и значений избыточной энтальпии смешения для системы N,N-диметилформамид – вода. Рассчитаны молярные объемы, молярные рефракции, электронные поляризуемости и изотермические сжимаемости гетероассоциатов, образующихся в бинарной системе N,N-диметилформамид – вода.

Система N,N-диметилформамид (ДМФА) – вода является предметом многочисленных исследований, что обусловлено важностью этой системы при моделировании межчастичных взаимодействий в пептидных и белковых системах в водных растворах [1]. Традиционные методы физико-химического анализа часто дают неоднозначные и противоречивые сведения о межмолекулярных взаимодействиях в бинарных системах вода – органический компонент. Это связано с зависимостью наблюдаемого физико-химического свойства системы от суммарного эффекта, который определяется возможностью сосуществования в растворе само- и гетероассоциатов различного состава и устойчивости. Результаты таких исследований системы ДМФА – вода, проводимых с целью определения структуры и устойчивости образующихся гетероассоциатов, весьма противоречивы. В данной работе проведен анализ многочисленных работ по изучению системы ДМФА – вода.

Из спектроскопических данных [2] следует, что в системе ДМФА – вода образуются гидраты ДМФА · $(H_2O)_2$ в области, богатой водой, а в растворах с высоким содержанием ДМФА преобладает гидрат $(ДМФА)_2 \cdot H_2O$. Эти выводы подтверждаются данными метода диэлектрической радиоспектроскопии [3] и протонной спин-решеточной релаксации [4]. Показано [4], что растворы в области с низким содержанием воды состоят преимущественно из гетероассоциатов, образованных двумя молекулами ДМФА и одной молекулой воды, а самоассоциаты воды отсутствуют. В области растворов, примыкающей по оси составов к чистому ДМФА, вода почти вся входит в состав ассоциатов $(ДМФА)_2 \cdot H_2O$ [4, 5]. Изучение межчастичных взаимодействий во всей области составов методом рациональных параметров [6] также указывают на образование термически лабильного комплекса ДМФА · $(H_2O)_2$. По данным дифференциального термического анализа установлено наличие устойчивого соединения ДМФА · $(H_2O)_3$ [7].

Часть исследователей [8] придерживается мнения, что в системе ДМФА – вода образуются клатратоподобные структуры, а не гетероассоциаты определенного состава. По данным изотермической сжимаемости [9] максимальная упорядоченность в системе ДМФА – вода наблюдается в области мольных долей ДМФА 0.12–0.14, что позволяет предположить одновременное проявление гидрофильных (гидратация карбонильной и амидной группы) и гидрофобных взаимодействий (гидратация метильных групп). Эту точку зрения поддерживают данные работ [10, 11], в которых по результатам метода ультразвуковой спектроскопии предположено наличие клатратоподобных гидратов ДМФА · $(H_2O)_{17, 18}$ и ДМФА · $(H_2O)_{22–23}$ соответственно в области мольных долей ДМФА, равных 0.05. Наличие резкого минимума избыточного парциального мольного объема N,N-диметилформамида в области мольных долей ДМФА 0.08–0.07 [12, 13] может служить доказательством существования клатратоподобных гидратов, например ДМФА · $(H_2O)_{12}$. Однако наличие клатратных структур в системе ДМФА – вода опровергалось в работе [7] при изучении авторами диаграмм плавкости системы ДМФА – вода. Кроме того, авторы [12, 13] высказывают сомнение относительно образование слабых Н-связей вида С–Н···О с участием формильного протона при взаимодействии ДМФА с водой.

Ряд авторов анализируют природу процессов, происходящих при смешении воды с ДМФА. Предполагается, что происходит разрыв части водородных связей между молекулами воды и распад ассоциатов органического компонента, образованных за счет диполь-дипольного взаимодействия, а так-

же образование водородных связей O–H···O между карбонильным кислородом ДМФА и молекулами воды [8]. Согласно данным работы [14] взаимодействия ДМФА – вода преобладают над взаимодействиями между компонентами практически во всей области составов за счет разрушения структуры жидкой воды вследствие образования гетероассоциатов [12]. К аналогичному выводу пришли авторы [15] при анализе концентрационной зависимости предпочтительного сольватационного параметра Кирквуда – Баффа системы ДМФА – вода. Установлено также, что максимум упорядоченной структуры бинарной смеси находится в области мольных долей ДМФА 0.12, что согласуется с результатами работы [9]. Отрицательные величины избыточных термодинамических функций смешения в системе H_2O – ДМФА, полученные в [5, 6], также объяснены гетероассоциацией.

Большинство исследователей приходят к выводу, что особенности многих физико-химических свойств в области мольных долей ДМФА 0.2–0.3 (вязкость [12, 16, 17], скорость звука [12, 18], адиабатическая сжимаемость [18], скорость протонной спин-решеточной релаксации [4]) связаны с образованием устойчивых водно-амидных гидратов ДМФА · $(H_2O)_3$ [5, 18], образующихся за счет водородных связей. Данные денсиметрических измерений [12, 13, 17] интерпретируются исследователями как отражение разрушения структуры жидкой воды вследствие образования гетероассоциатов ДМФА – вода, например ДМФА$(H_2O)_{2-4}$ [13, 19].

Результаты моделирования состояния системы ДМФА – вода методом Монте-Карло [20] свидетельствуют об одновременном наличии устойчивых гетероассоциатов ДМФА$(H_2O)_3$, ДМФА$(H_2O)_2$ и ДМФА$(H_2O)_1$.

Результаты моделирования концентрационных зависимостей избыточных энергий Гиббса и энтальпии смешения системы ДМФА – вода в рамках модели водородно-связанных гетероассоциатов [21] свидетельствуют об одновременном наличии устойчивых гетероассоциатов составов ДМФА$(H_2O)_3$, ДМФА$(H_2O)_2$ с энергиями водородных связей –16.8 и –17.6 кДж/моль соответственно. Сравнением полученных энергий водородных связей гетероассоциатов ДМФА$(H_2O)_3$, ДМФА$(H_2O)_2$ с энергией водородной связи в воде –13.4 кДж/моль авторы пришли к выводу, что взаимодействия ДМФА – вода преобладают над взаимодействиями между компонентами практически во всей области составов за счет разрушения структуры жидкой воды вследствие образования гетероассоциатов, что согласуется с результатами работ [14, 15, 19].

Определенные в [22] коэффициенты активности индивидуальных компонентов смеси ДМФА – вода свидетельствуют об интенсивном разрушении структуры жидкой воды молекулами ДМФА в области низких концентраций амида. Постоянство коэффициента активности ДМФА в области мольных долей 0.6–1.0 свидетельствует о существовании индивидуальной микрофазы димеризованного N,N-диметилформамида.

Наиболее прогрессивными в понимании микроструктуры системы ДМФА – вода, на наш взгляд, следует считать работы [18, 23].

В [18] совместно проанализированы избыточные концентрационные зависимости экспериментально полученных скоростей звука, плотности, изобарной молярной теплоемкости (C_p^E), коэффициента термического расширения и производных от указанных величин: адиабатической (β^E) и изотермической (K^E) сжимаемости, изохорной молярной теплоемкости (C_v^E), адиабатического внутреннего давления (π^E) и параметра сжимаемости Грёнесена (Γ^E). Найдено, что концентрационные зависимости β^E и K^E имеют глобальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.25, C_p^E максимально при 0.33 мольных долей ДМФА, C_v^E имеет глобальный максимум в области мольных долей ДМФА 0.12 и локальные минимумы в области мольных долей ДМФА 0.33 и 0.50. Изотерма избыточного внутреннего давления π^E имеет глобальный максимум в области мольных долей ДМФА 0.23; Γ^E имеет локальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.025 и глобальный максимум в области мольных долей ДМФА 0.25. Избыточная энтальпия H^E имеет глобальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.33, величина TS^E имеет глобальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.23, а избыточная энергия Гиббса смешения G^E имеет локальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.32 и глобальный минимум в области мольных долей ДМФА 0.50.

На основании анализа экстремумов избыточных термодинамических величин авторы сделали вывод об образовании устойчивых гетероассоциатов ДМФА$(H_2O)_3$ и ДМФА(H_2O). Тем не менее, экстремумы в области мольных долей ДМФА 0.50 остались авторами [18] неинтерпретированными, хотя они непротиворечиво свидетельствуют об образовании устойчивого моногидрата ДМФА$(H_2O)_1$. Относительно области низких концентраций ДМФА в [18] сделан вывод о слабой, но заметной гидрофобной гидратации ДМФА.

В работе [23] совместно проанализированы энтальпии, энергии Гиббса и энтропии смешения, а также физико-химические и спектроскопические параметры бинарной системы ДМФА – вода. Установлено, что наличие экстремумов на концентрационных зависимостях различных физико-химических параметров системы ДМФА – вода в

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости (lgβ), магнитно-релаксационная эффективность (R_2°, $с^{-1}$), предельные показатели преломления ($n_D^{\circ 298}(i)$), предельные скорости звука ($v_{S\,293}^\circ$, м/с), предельные плотности (ρ_{293}°, г/см^3) и предельные энтальпии смешения ($\Delta H_{mix\,298}^\circ$, кДж/моль) гетероассоциатов в системе ДМФА–вода

Метод	Параметр	$ДМФА(H_2O)_3$	$ДМФА(H_2O)_2$	$ДМФА(H_2O)$	$(ДМФА)_2H_2O$
ЯМР ^{1}H-релаксация	$\lg\beta_{296}^\circ$	1.89 ± 0.49	*–0.18 ± 0.51*	1.25 ± 0.38	0.25 ± 0.19
	R_2°, $с^{-1}$	0.92 ± 0.02	2.79 ± 0.07	0.37 ± 0.17	2.56 ± 0.07
Рефрактометрия	$\lg\beta_{298}^\circ$	0.56 ± 0.15	–0.84 ± 0.25	0.19 ± 0.27	*–1.87 ± 0.32*
	$n_D^{\circ 298}(i)$	1.46 ± 0.01	2.21 ± 0.01	1.44 ± 0.02	2.03 ± 0.18
Акустическая спектроскопия	$\lg\beta_{293}^\circ$	*–2.56 ± 0.37*	*–0.48 ± 0.16*	0.38 ± 0.18	–0.06 ± 0.24
	$v_{S\,293}^\circ$, м/с	1743 ± 76	2133 ± 37	1791.0 ± 0.2	1635.7 ± 0.1
Денсиметрия	$\lg\beta_{293}^\circ$	3.47 ± 0.42	*0.26 ± 0.33*	0.89 ± 0.07	–0.31 ± 0.25
	ρ_{293}°, г/см^3	0.9993 ± 0.0007	1.0102 ± 0.0118	0.9651 ± 0.0014	0.9347 ± 0.0032
Избыточные энтальпии смешения	$\lg\beta_{298}^\circ$	3.21 ± 1.39	–1.28 ± 0.48	0.73 ± 0.14	0.57 ± 0.19
	$-\Delta H_{mix\,298}^\circ$, кДж/моль	0.0293 ± 0.0020	0.0265 ± 0.0061	33.625 ± 0.013	10.147 ± 0.002

Примечание. Курсивом отмечены случаи, когда гетероассоциат присутствует в малых количествах (<5%).

области составов мольных долей ДМФА 0.20–0.35 есть отражение разрушения структуры жидкой воды вследствие образования устойчивых гетероассоциатов $ДМФА(H_2O)_{2-4}$.

Сравнивая термодинамические параметры бинарных смесей воды с ДМФА [24], нашли, что между амидными группами и молекулами воды существуют сильные взаимодействия с образованием различных агрегатов. Авторы [24] предполагают, что имеет место сильная сольватация посредством водородных связей, сопровождаемая незначительной деструкцией структуры воды с увеличением энтропии. Или, как альтернатива, имеет место вхождение алкильных радикалов в полости водной структуры посредством промежуточной сольватации и образование льдоподобной структуры. Авторы приходят к выводу, что в водных смесях ДМФА присутствуют сильные гетероассоциативные взаимодействия, приводящие к образованию полимерных частиц состава $(ДМФА \cdot 3H_2O)_n$.

Следует отметить, что подавляющее большинство исследований системы ДМФА – вода сводится к определению составов гетероассоциатов и концентрационных областей их существования. Количественные характеристики гетероассоциации в системе ДМФА – вода освещены слабо. Можно лишь упомянуть работу [25], в которой на основании концентрационной зависимости химических сдвигов ^{1}H ЯМР в системе ДМФА – вода в области мольных долей ДМФА 0.30–0.59 методом математического моделирования ассоциативных равновесий было установлено наличие и рассчитаны константы устойчивости в мольно-долевой шкале гетероассоциатов $ДМФА \cdot (H_2O)_2$ ($\lg\beta = -0.1 \pm \pm 0.2$), $ДМФА \cdot H_2O$ ($\lg\beta = 1.4 \pm 0.2$), $(ДМФА)_2 \cdot \cdot H_2O$ ($\lg\beta = 2.3 \pm 0.2$).

В данной работе также представлены результаты расчета физико-химических параметров гетероассоциатов $(ДМФА)_m(H_2O)_n$ в системе ДМФА – вода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущей работе [26] методом протонной спин-спиновой релаксации (296 K) и рефрактометрии (298 K) изучена бинарная система вода – ДМФА. Установлено, что во всей области концентраций происходит разрушение структуры жидкой воды и ДМФА при общем упрочнении структуры бинарной смеси из-за гидрофобных и гидрофильных эффектов при образовании гетероассоциатов $(ДМФА)_m(H_2O)_n$. Методом моделирования ассоциативных равновесий обработаны экспериментальные данные протонной спин-спиновой релаксации, рефрактометрии, а также литературные данные по скоростям распространения звука (293 K) и плотностям растворов (293 K) изучаемой системы. Определены составы гетероассоциатов, рассчитаны их константы устойчивости в мольно-долевой шкале и их молярные физи-

Таблица 2. Молярные объемы ($V^\circ_{293,M}$, см^3/моль), молярные рефракции (R°_{293}, см^3/моль), электронные поляризуемости ($\alpha^\circ_{el\,293}$, Å^3) и изотермические сжимаемости (κ°_S, Па$^{-1}$) гетероассоциатов в системе ДМФА–вода

Состав	$V^\circ_{293,M}$	R°_{293}	$\alpha^\circ_{el\,293}$	$\kappa^\circ_S \times 10^{12}$
ДМФА	77.09935*	19.8358	6.9454	491.26
H_2O	18.04770*	3.7052	1.2974	445.84
ДМФА$(H_2O)_3$	127.229 ± 0.089 (131.2424)	34.85 ± 0.02 (30.952)	12.20 ± 0.01 (10.84)	329.39 ± 2.57 (457.20)
ДМФА$(H_2O)_2$	108.023 ± 1.262 (113.1947)	60.95 ± 0.17 (27.246)	22.36 ± 0.13 (9.54)	217.58 ± 1.13 (460.98)
ДМФА(H_2O)	94.404 ± 0.137 (95.1470)	24.88 ± 0.04 (23.541)	8.71 ± 0.02 (8.24)	323.03 ± 0.02 (468.55)
$(ДМФА)_2H_2O$	175.675 ± 0.601 (172.2464)	89.57 ± 0.26 (43.377)	31.36 ± 0.19 (15.19)	400.21 ± 0.01 (476.12)

Примечание. Величины, отмеченные звездочкой, рассчитаны из приводимых в [13] значений ρ_{293}. В скобках приведены теоретические значения.

ко-химические параметры[1], такие как магнитно-релаксационная эффективность, предельный показатель преломления, предельная скорость звука и предельная плотность (табл. 1). Установлена схема равновесий, которая адекватно описывает данные четырех экспериментальных методов.

Результаты этой работы [26] дополнены обработкой методом моделирования ассоциативных равновесий (CPESSP, [27]) согласованных данных по избыточным энтальпиям смешения для системы вода – ДМФА из работ [5, 23].

Отметим, что полученные величины предельных энтальпий смешения ΔH°_{mix} (табл. 1) свидетельствуют о высоких тепловых эффектах образования гетероассоциатов $(ДМФА)_2 \cdot H_2O$ и $ДМФА \cdot H_2O$. При этом низкая величина предельных энтальпий смешения ΔH°_{mix}, соответствующих гетероассоциатам $(ДМФА)(H_2O)_2$ и $(ДМФА)(H_2O)_3$ при довольно высокой величине энергии Гиббса их образования, характеризует энтропийную природу их устойчивости. Таким образом, можно предполагать, что указанные гетероассоциаты образуются при максимальном разрушении структуры жидкой воды, причем энергия связи между молекулами компонентов в этих гетероассоциатах энергетически несколько превышает энергетику разрушения исходных фаз.

На основании полученных в [26] значений физико-химических параметров гетероассоциатов и известных выражений (1) [28, 29] и (2) [30] рассчитаны молярные объемы $V^\circ_{293,M}$, лоренц-лорентцевские молярные рефракции R°_{293}, электронные поляризуемости α°_{el293} и предельные изотермические сжимаемости κ_S гетероассоциатов $(ДМФА)_m(H_2O)_n$ (табл. 2):

$$R = \frac{V_M(n^2-1)}{(n^2+2)} = \frac{4}{3}\pi\alpha_{al}N_A, \qquad (1)$$

$$\kappa_S = 1/\rho v_S^2. \qquad (2)$$

Обнаруженные нами в [26] отклонения показателя преломления бинарной смеси от аддитивности отражают как изменение молярного объема смеси, так и изменение ее молярной рефракции. При образовании гетероассоциатов $(ДМФА)_m(H_2O)_n$ образуются межмолекулярные водородные связи, вследствие чего происходит перераспределение электронной плотности и изменение поляризуемости компонентов. Доказательством этого являются результаты работы [31], в которой неэмпирическим методом MP2/aug-cc-pVDZ в газовой фазе изучены моногидраты метанола, муравьиной кислоты, ацетонитрила и ацетона. Установлено, что за счет образования межмолекулярных водородных связей и перераспределения электронной плотности наблюдается увеличение поляризуемости молекулярного комплекса на 1–3% по сравнению с аддитивными поляризуемостями компонентов. Поэтому можно ожидать, что при образовании гетероассоциатов с межмолекулярными водородными связями молярная рефракция и показатель преломления гетероассоциата может заметно превышать комбинацию вкладов компонентов (табл. 1, 2). Экстремальные точки на концентрационной зависимости избыточного показателя преломления, обусловленные вкладами молярных рефракций гетероассоциатов, отражают составы гетероассоциатов [26].

В табл. 2 приводятся теоретические значения физико-химических параметров гетероассоциатов, рассчитанные в приближении аддитивности вкладов индивидуальных компонентов с учетом стехиометрического состава гетероассоциата.

[1] Предельный физико-химический параметр [27] гетероассоциата – это свойство гипотетической чистой жидкой фазы гетероассоциата состава $(ДМФА)_m(H_2O)_n$. Например, магнитно-релаксационная эффективность гетероассоциата – это скорость протонной магнитной релаксации чистой жидкости состава $(ДМФА)_m(H_2O)_n$.

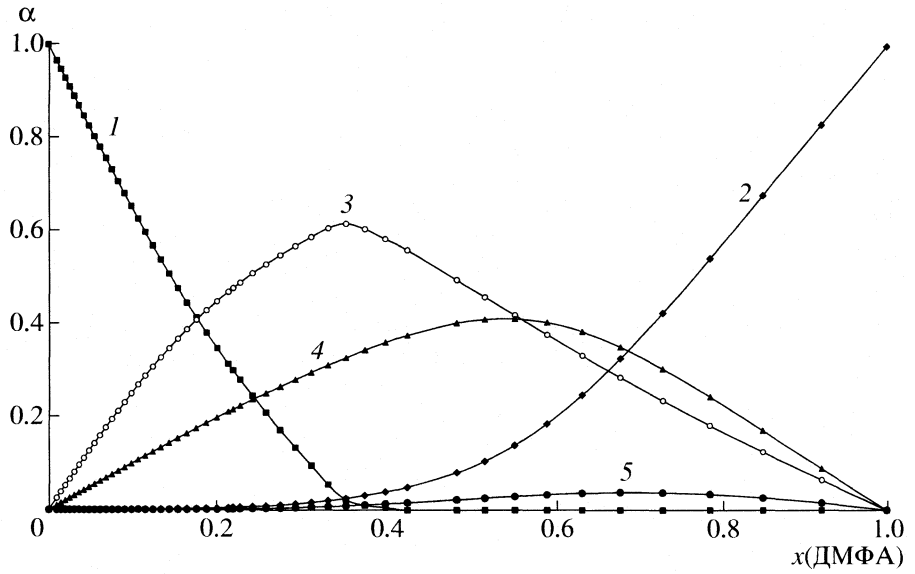


Рис. 1. Диаграмма распределения гетероассоциативных форм в системе H_2O – ДМФА по данным протонной спин-спиновой релаксации (296 K): *1* – H_2O, *2* – ДМФА, *3* – ДМФА$(H_2O)_3$, *4* – ДМФА(H_2O), *5* – $(ДМФА)_2H_2O$.

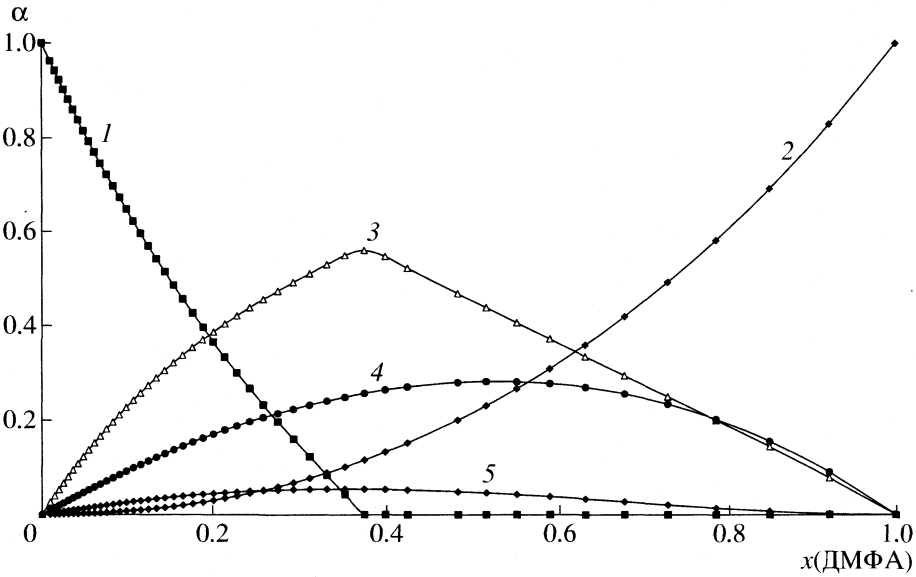


Рис. 2. Диаграмма распределения гетероассоциативных форм в системе H_2O – ДМФА по данным рефрактометрии (298 K): *1* – H_2O, *2* – ДМФА, *3* – ДМФА$(H_2O)_3$, *4* – ДМФА(H_2O), *5* – ДМФА$(H_2O)_2$.

Сравнение рассчитанных физико-химических параметров гетероассоциатов ДМФА$(H_2O)_{1-3}$ (табл. 1, 2) с таковыми для чистых компонентов свидетельствует о более плотной упаковке указанных гетероассоциатов, о наличии прочных межмолекулярных водородных связей в гетероассоциатах, превышающих по энергии таковые в жидкой воде и ДМФА [5, 21] и об упрочнении структуры бинарной системы ДМФА – вода по сравнению с чистыми компонентами. Отметим также, что значения магнитно-релаксационной эффективности, предельного показателя преломления и предельной скорости звука гетероассоциата $(ДМФА)_2H_2O$ превышают величины чистых компонентов при меньшем значении предельной плотности, что отражает значительное отличие структуры гетероассоциата $(ДМФА)_2H_2O$ от тетраэдрической структуры жидкой воды и слабо ассоциированной олигомерной структуры жидкого ДМФА [32–36].

Расчеты равновесных составов (рис. 1, 2) свидетельствуют, что вода как индивидуальный компонент существует в области <0.30–0.35 мольных

долей ДМФА, что согласуется с выводами работ [2, 4, 37]. Заметим, что гетероассоциат ДМФА$(H_2O)_2$ присутствует в меньших количествах относительно тригидрата ДМФА$(H_2O)_3$, что находится в противоречии с выводами работ [2, 37] о преобладающей роли дигидрата ДМФА$(H_2O)_2$ в системе ДМФА – вода. Согласно работе [38] две молекулы воды в тригидрате ДМФА$(H_2O)_3$ сильно связаны с двумя неподеленными электронными парами карбонильного атома кислорода, а третья молекула за счет стерических затруднений связана более слабо с неподеленной электронной парой амидного атома азота. Вследствие этого переход тригидрата в дигидрат и обратно легко происходит при изменении соотношения воды и ДМФА. Эти выводы подтверждаются результатами работы [21], в которой на основании математического моделирования избыточных термодинамических функций системы вода – ДМФА установлено сосуществование гетероассоциатов ДМФА$(H_2O)_2$ и ДМФА$(H_2O)_3$ в сравнимых количествах.

Таким образом, проанализированы равновесные составы гетероассоциатов в широкой области концентраций бинарной смеси ДМФА – вода на основании данных протонной спин-спиновой релаксации, рефрактометрии, акустической спектроскопии, денсиметрии и по избыточным энтальпиям смешения. Рассчитаны молярные объемы, молярные рефракции, электронные поляризуемости и изотермические сжимаемости гетероассоциатов, образующихся в бинарной системе ДМФА – вода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л: Химия, 1989. 312 с.
2. *Eaton G., Symons M.C.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84. № 10. P. 3459.
3. *Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М.* // Физ. и физ.-химия жидкостей. 1980. № 4. С. 75.
4. *Мишустин А.И., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 2. С. 205.
5. *Зайчиков А.М, Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 389.
6. *Афанасьев В.Н., Мерщикова Е.Ю., Крестов Г.А.* // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 2067.
7. *Кесслер Ю.М., Абакумова Н.А., Вайсман И.И.* // Там же. 1981. Т. 55. № 10. С. 2682.
8. *Шахпаронов М.И., Райке Б., Лапшина Л.В.* // Физ. и физ.-химия жидкостей. 1973. № 5. С. 89.
9. *Uosaki Y., Iwama F., Moriyoshi T.* // J. Chem. Thermodynam. 1992. V. 24. P. 797.
10. *Kawaizumi F., Ohno M., Miyhara F.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. № 9. P. 2239.
11. *Endo H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P.1106.
12. *Jelinska-Kasimeirczuk M., Szydlowski J.* // J. Solution Chem. 2001. V. 30. № 7. P. 623.
13. *Scharlin P., Steinby K., Domanska U.* // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. № 4. P. 927.
14. *Marcus Y.* // Monatsh. Chem. 2001. № 132. S. 1387.
15. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 2. P. 1713.
16. *Расторгуев Ю.Л., Ганиев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 544.
17. *Miyai K., Nakamura M., Tamura K., Murakami S.* // J. Solution Chem. 1997. V. 26. № 10. P. 973.
18. *Murthy N.M., Sivakumar K.V., Rajagopal E., Subrahmanyan S.V.* // Acustica. 1981. V. 48. P. 341.
19. *Garcia B., Acalde R., Santiago A., Leal J.M., Matos J.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. № 3. P. 2866.
20. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 4. С. 592.
21. *Zaichikov A.M., Bushuev Yu.G., Krestov G.A.* // J. Thermal Analysis. 1995. V. 45. P. 687.
22. *Lipsztajn M., Krygowski T.M., Galus Z.* // Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1974. V. 49. P. 17.
23. *Cilense M., Benedetti A.V., Rolet D.R.* // Thermochim. Acta. 1983. V. 63. № 2. P. 151.
24. *Garcia B., Alcalde R., Leal J.M., Matos J.S.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7991.
25. *Девятов Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 853.
26. *Сухно И.В., Бузько В.Ю., Ковалева И.А., Панюшкин В.Т.* // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1435.
27. *Сальников Ю.И., Глебов А.А., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. КГУ, 1989. 288 с.
28. *Iloukhani H., Rostami Z.* // J. Solution Chem. 2003. V. 32. № 5. P. 451.
29. *Hawrylak B., Burke S.E., Palepu R.* // Ibid. 2000. V. 29. № 6. P. 575.
30. *Hawrylak B., Andrecyk S., Gabriel C.E.* // Ibid. 1998. V. 27. № 9. P. 827.
31. *Fileti E.E., Rivelino R., Canuto S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. V. 36. P. 399.
32. *Ohtaki H., Itoh S., Yamaguchi T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 3406.
33. *Перелыгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1996.
34. *Петров А.Н., Альпер Г.А.* // Там же. 1995. Т. 69. № 4. С. 647.
35. *Ohtaki H., Itoh S., Rode B.M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. P. 271.
36. *Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 1. С. 17.
37. *Le Narvor A., Gentric E., Saumagne P.* // Can. J. Chem. 1971. V 49. № 11. P. 1933.
38. *Assarsson P., Eirich F.R.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 7. P. 2710.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 838–842

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.192

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА ИЗОТОПНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Cl^- И Li^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. А. В. Бочкарев

Российский государственный аграрный университет – Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

E-mail: andrewvbochkarev@tochka.ru

Поступила в редакцию 02.02.2007 г.

С использованием неэмпирических квантово-химических методов в приближениях RHF/6-311++G** (3*df*, 3*p*) и MP2/6-311++G** (3*df*, 3*p*) рассчитаны отношения приведенных статсумм по состояниям изотопных форм (β-факторы) для гидратированного хлорид-иона и гидратов ионных пар $NaCl \cdot nH_2O$, а также для ионных пар $LiOH \cdot nH_2O$. Показано, что влияние катиона Na^+ на величину β-фактора и на коэффициент разделения изотопов хлора при осаждении NaCl из концентрированных водных растворов существенно. В то же время установлено, что присутствие противоиона OH^- не оказывает заметного влияния на β-фактор гидратированного катиона Li^+.

Фракционирование изотопов в природе и в эксперименте часто происходит с участием водной фазы, где катионы и анионы присутствуют в виде аквакомплексов. Расчет коэффициентов разделения изотопов в подобных системах стал возможен с развитием квантово-химических методов [1]. В работах [2–4] нами проведено теоретическое исследование β-факторов аквакомплексов катионов лития, кальция и магния, а в [5] рассчитаны величины β-факторов аквакомплексов хлорид-иона. Указанные элементы являются важнейшими биогенными элементами и основными компонентами природных вод.

В процессе кристаллизации солей обмен происходит в достаточно концентрированных растворах, в которых неизбежно присутствуют ионные пары с противоионом. Особенно это важно, если изучается разделение изотопов при кристаллизации в естественных условиях хорошо растворимых солей, например хлорида натрия. Поэтому вопрос о возможном влиянии противоиона на β-фактор гидратированных ионов и на коэффициент разделения изотопов является существенным. В первую очередь это важно не только в изотопной геохимии при изучении вопроса о фракционировании изотопов в природе, но и при промышленном разделении изотопов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния противоиона на β-фактор гидратированных ионов в растворе на примерах Cl^- и Li^+.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидратация ионов Cl^- и Li^+

Гидратация хлорид-иона в водных растворах подробно изучалась (см. обзор [6]). Она сводится к образованию водородных связей между атомами водорода воды и анионом Cl^-. Эти связи являются непрочными, соответственно, lnβ гидратированного хлорид-иона является малой величиной. Согласно данным дифракционных измерений [6], расстояние между хлорид-ионом и атомом водорода воды в растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов составляет 2.15–2.35 Å. При этом дифракционная картина весьма размыта, что свидетельствует о несимметричности первой координационной сферы, в первую очередь о большом разбросе в величинах расстояний $Cl^-\cdots H$.

Ранее на основании расчетов с использованием эмпирических межчастичных потенциалов считалось, что координационное число хлорид-иона в разбавленных водных растворах лежит в пределах от 6 до 8 [7–9]. Однако в работах, выполненных в последнее время, в основном сходятся к тому, что координационное число хлорид-иона равно 5–6 [10] или даже 4 [11].

Неэмпирические квантово-химические расчеты равновесной геометрической структуры комплексов $Cl(H_2O)_n^-$ проводились в работах [12, 13] и нами в [5] (рисунки более десятка возможных конформеров приведены в [13]). Энергетические различия между возможными формами невелики и, скорее всего, нивелируются в реальных водных растворах за счет теплового движения. Обзор расчетов геометрии аквакомплексов иона Li^+ дан в [3, 14]. Геометрия ионных пар $LiOH \cdot nH_2O$ не изучалась; для ионных пар $NaCl \cdot nH_2O$ изучены только ионные пары с $n = 1–3$, не представляющие интерес для наших целей, поскольку концентрация даже насыщенного раствора NaCl соответствует уже $n \approx 5.5$. Поэтому геометрическое

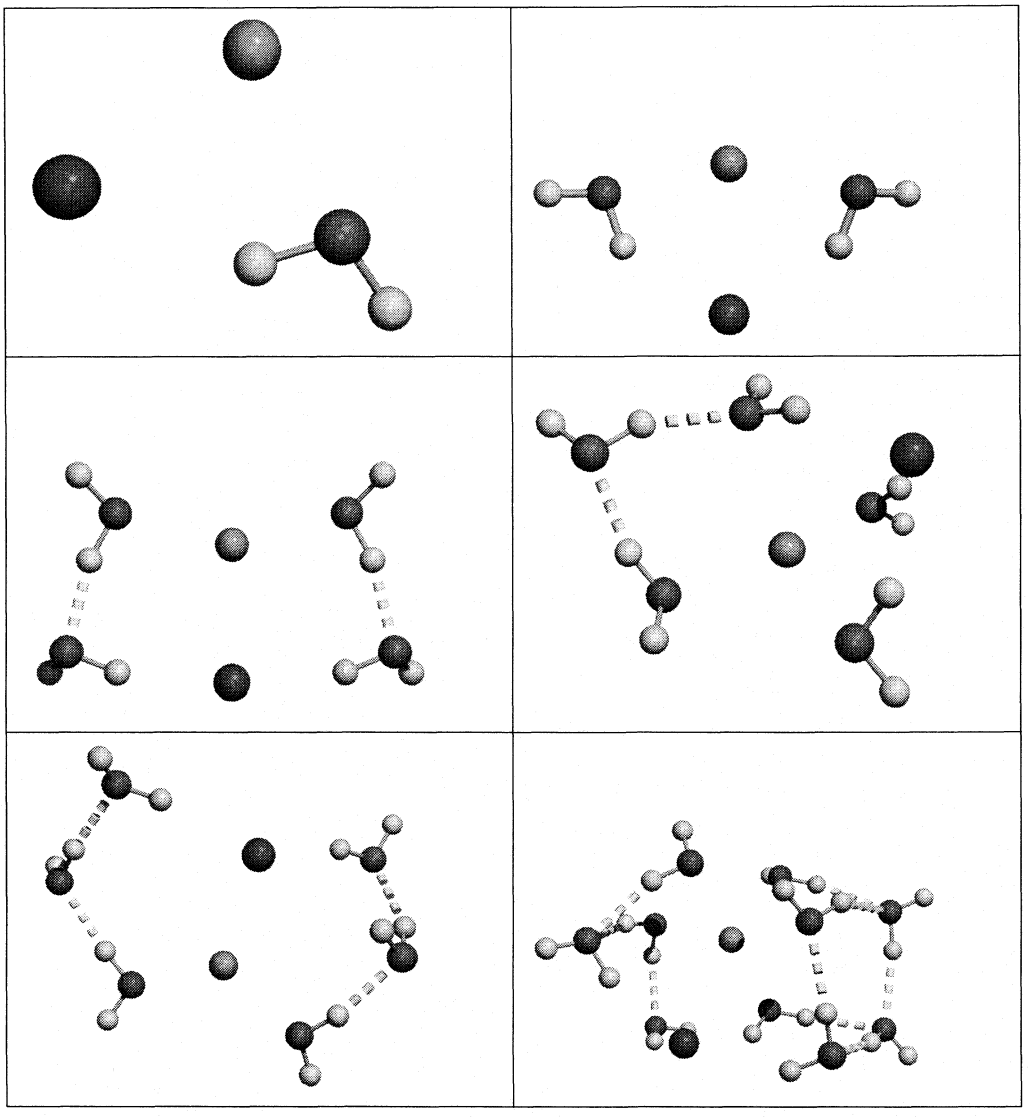


Рис. 1. Модели гидратированных ионных пар $NaCl \cdot nH_2O$, n = 1, 2, 4, 5, 6, 10.

строение ионных пар было рассчитано нами в настоящей работе и представлено на рис. 1, 2.

Расчет частот колебаний и β-факторов гидратированных ионов Cl^-, Li^+ и ионных пар

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [15], при реакции

$$AX^* + BX = AX + BX^*$$

обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (здесь X* – тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_{\text{in A}}}{\{[X^*]/[X]\}_{\text{in B}}},$$

может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \beta(A)/\beta(B),$$

где [X] и [X*] – концентрации изотопов в соответствующем веществе, β(A) и β(B) – так называемые "приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм" или "β-факторы"[1], представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм.

Для расчета β-факторов нужно знать полный набор колебательных частот легкой и тяжелой изотопной формы молекулы. Необходимые для такого расчета экспериментальные данные по

[1] Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ или $(s/s')f$.

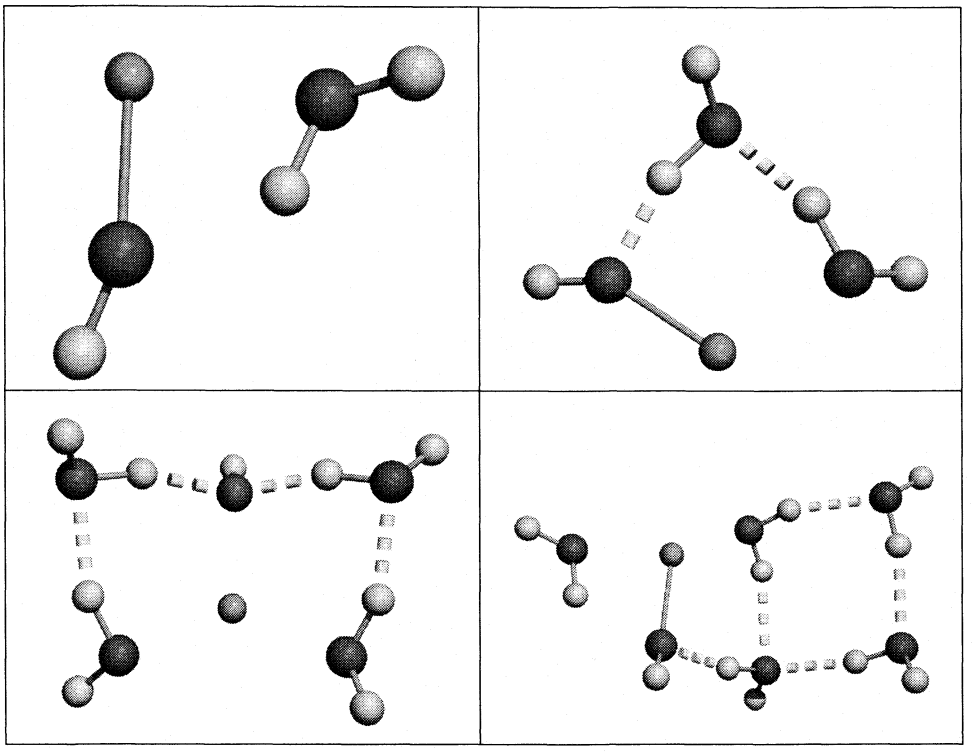


Рис. 2. Модели гидратированных ионных пар $LiOH \cdot nH_2O$, n = 1, 2, 4, 5.

частотам колебаний гидратированных ионов и гидратов ионных пар отсутствуют, и единственно возможным способом оказывается расчет частот колебаний с помощью квантово-химических методов [1].

Расчет равновесной геометрии, частот колебаний и β-факторов гидратированных ионов и ионных пар проводился нами с помощью программы PC GAMESS [16, 17] в приближении RHF/6-311++G** (3*df*, 3*p*), в ряде случаев – в приближении MP2/6-311++G** (3*df*, 3*p*). При расчете применялись эффективные потенциалы внутренних оболочек (ECP) типа SBK (для атомов O, Na, Cl) [18] и HW (для атомов Na, Cl) [19]. Наш опыт расчетов β-факторов убедительно показал, что использование этих потенциалов не вносит значимой ошибки в величину β-фактора. Так, расчет логарифма β-фактора для комплекса $NaCl \cdot 5H_2O$ в приближении RHF/6-311++G** (3*df*, 3*p*) дает следующие результаты (T = 300 K): 0.00224 (потенциалы SBK), 0.00223 (потенциалы HW), 0.00227 (потенциалы не использовались)[2].

Таблица 1. Величины β-факторов аквакомплексов и ионных пар иона Cl^-, рассчитанные квантово-химическим методом (T = 300 K)

n	RHF/6-311G++**	MP2/6-311G++**	n	RHF/6-311G++**	MP2/6-311G++**
$NaCl \cdot nH_2O$			$Cl(H_2O)_n^-$		
2	0.00225^h	0.00265^h	2	0.00082^h	0.00128^h
–	–	–	3	0.00111^s [5]	0.00167^s [5]
4	0.00231^h	0.00271^h	4	0.00129^h	0.00190^s [5]
5	0.00223^h	0.00289^h	5	0.00137^h	0.00197^s
6	0.00233^h	–	6	0.00144^s [5]	0.00215^s
10	0.00210^h	–	–	–	–

Обозначения: индекс h – при расчете использовался потенциал HW, s – потенциал SBK.

Оптимизация геометрии аквакомплексов и ионных пар проводилась в том приближении, в котором далее проводился расчет частот колебаний. Результаты расчета, в том числе межатомные расстояния, приведены в табл. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, образование ионных пар значительно влияет на величину β-фактора хлорид-иона, увеличивая величину $\ln\beta_{^{37}Cl/^{35}Cl}$ в 1.5–2 раза. В то же время ион OH^- не оказывает существенного влияния на β-фактор катиона Li^+ (табл. 2). Это свя-

[2] Отметим, однако, что на геометрические параметры равновесной конфигурации потенциалы внутренних оболочек влияют более существенно. Так, для указанной модели расстояние Na–Cl составляет соответственно 2.6108 Å (SBK), 2.7560 Å (HW), 2.7701 Å (потенциалы не использовались).

Таблица 2. Влияние гидроксид-иона на величину $\ln \beta_{^6Li/^7Li}$ аквакомплексов иона Li^+ ($Li(H_2O)_n^+$) и ионных пар $LiOH \cdot nH_2O$ (T = 300 K)

n	RHF/6-311G++**	MP2/6-311G++**	n	RHF/6-311G++**	MP2/6-311G++**
	$LiOH \cdot nH_2O$			$Li(H_2O)_n^+$	
0	0.0818	0.0755	1	0.0353	0.0321
1	0.0857	0.0755	2	0.0593	0.0550
2	0.0872	0.0800	3	0.0780	0.0753
3	0.0801	0.0737	4	0.0805	0.0824
4	0.0895	0.0837	5	0.0811	0.0825
5	0.0859				

Примечание. Комплекс $LiOH \cdot 3H_2O$ представлен несколькими конформерами с близкой энергией.

зано с различным поведением ионов Na^+ и OH^- в водном растворе.

В случае аниона Cl^- присутствие противоиона – катиона Na^+ изменяет координацию иона Cl^-, создавая дополнительную связь Na^+–Cl^-, которая вносит значительный вклад в величину $\ln\beta$.

Иначе ведет себя анион OH^-. Этот ион связывается прежде всего с водой, а не с катионом Li^+. В отличие от иона Na^+, он интегрирован в структуру воды. Аналогичным должно быть и влияние иона H^+. Это подтверждается данными о диффузии в воде изотопных форм $^{35}Cl^-$ и $^{37}Cl^-$ [20]. Согласно этим данным, отношение подвижностей легкого и тяжелого иона ($^{35}U/^{37}U$) при 50°C составляет для раствора LiCl от 1.0017 до 1.0026 при изменении концентрации раствора от 1m до 15.1m[3]. Для растворов NaCl эта величина меняется от 1.0016 до 1.0022 (концентрация раствора менялась от 1m до 6.1m), в то время как для растворов HCl – всего от 1.0012 до 1.0016 при значительно большем изменении концентрации катиона (концентрации от 2.1m до 12.6m). Видно, что однозарядные катионы металлов (Li^+ и Na^+) сильнее влияют на подвижность иона Cl^-, чем ион H^+, который в водных растворах интегрирован в структуру воды. Именно поэтому слабым должно быть и влияние иона OH^-, который в воде ведет себя подобным образом.

Таким образом, можно заключить, что для изотопных эффектов лития в водных растворах использование растворов гидроксида лития не меняет существенно выводов, сделанных ранее на основании расчетов аквакомплексов [3]. В то же

[3] В цитируемой работе показано также, что указанное отношение практически не зависит от температуры и при температуре 18°C может измениться не более чем на 3% по сравнению с приводимой авторами величиной.

Таблица 3. Расстояния (r, Å) между ионами Cl^-, Li^+ и их ближайшими соседями, рассчитанные квантово-химическим методом

r, Å	r, Å
$NaCl \cdot 2H_2O$	$Cl(H_2O)_2^-$
2.1943^h (Cl–H)	2.1102^s (Cl–H)
2.1944^h (Cl–H)	2.3331^s (Cl–H)
2.5888^h (Cl–Na)	$Cl(H_2O)_4^-$
$NaCl \cdot 4H_2O$	2.2262^s (Cl–H)
2.1323^h (Cl–H)	2.3225^s (Cl–H)
2.1323^h (Cl–H)	2.3332^s (Cl–H)
2.5603^h (Cl–Na)	2.3398^s (Cl–H)
$NaCl \cdot 5H_2O$	$Cl(H_2O)_5^-$
2.0787^h (Cl–H)	2.2458^s (Cl–H)
2.1639^h (Cl–H)	2.3994^s (Cl–H)
2.1792^h (Cl–H)	2.4081^s (Cl–H)
2.8847^h (Cl–Na)	2.4126^s (Cl–H)
2.9995^h (Cl–O)	2.4171^s (Cl–H)
$NaCl \cdot 6H_2O$*	$Cl(H_2O)_6^-$
2.3339^h (Cl–H)	2.1978^s (Cl–H)
2.4083^h (Cl–H)	2.4479^s (Cl–H)
2.5481^h (Cl–H)	2.4479^s (Cl–H)
2.9161^h (Cl–H)	2.4539^s (Cl–H)
LiOH	2.4904^s (Cl–H)
1.5995 (Li–O)	2.5264^s (Cl–H)
2.5501 (Li–H)	$Li(H_2O)^+$
$LiOH \cdot (H_2O)$	1.8564 (Li–O)
1.6929 (Li–O)	2.5577 (Li–H)
1.8664 (Li–H)	2.5577 (Li–H)
1.9600 (Li–O)	$Li(H_2O)_2^+$
2.5969 (Li–H)	1.8798 (Li–O)
2.6862 (Li–H)	1.8798 (Li–O)
$Li(H_2O)_4^+$	2.5792 (Li–H)
1.9513 (Li–O)	2.5792 (Li–H)
1.9513 (Li–O)	2.5792 (Li–H)
1.9521 (Li–O)	2.5793 (Li–H)
1.9522 (Li–O)	$LiOH \cdot 4H_2O$
$Li(H_2O)_5^+$*	1.8371 (Li–O)
1.9500 (Li–O)	1.9349 (Li–O)
1.9503 (Li–O)	1.9377 (Li–O)
1.9546 (Li–O)	2.3006 (Li–H)
1.9549 (Li–O)	2.3086 (Li–H)

Примечание. Приведены расстояния <3.0 Å (для Li^+ во всех случаях приведена только внутренняя координационная сфера), использовался базис MP2/6-311++G** (3df, 3p). Звездочкой отмечен базис RHF/6-311G++**.

время результаты расчетов изотопных свойств иона Cl^- в водных растворах [5] нуждаются в уточнении. В этом случае учет влияния противоиона необходим; в качестве величины логарифма β-фактора для насыщенного водного раствора NaCl вместо использованных ранее величин необходимо использовать величину lnβ комплекса $NaCl \cdot 5H_2O$ (≈0.0029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Цурков Н.А., Клинский Г.Д.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 701.
2. *Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1351.
3. *Бочкарев А.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713.
4. *Цурков Н.А., Клинский Г.Д., Бочкарев А.В.* // Сб. докл. VIII Всерос. (Междунар.) науч. конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". 6–10 октября 2003 г., Звенигород / Под ред. Ю.А. Колесникова. М.: ЦНИИатоминформ, Троицк: ГНЦ РФ ТРИНИТИ, 2003. С. 218.
5. *Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Смарыгин С.Н.* // Сб. докл. VIII Всерос. (Междунар.) науч. конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". 6–10 октября 2003 г., Звенигород / Под ред. Ю.А. Колесникова. М.: ЦНИИатоминформ, Троицк: ГНЦ РФ ТРИНИТИ, 2003. С. 222.
6. *Ohtaki H., Radnai T.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
7. *Коол О.Я., Перелыгин И.С.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 160.
8. *Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 87. № 25. P. 5071.
9. *Marti J., Csajka F.S., Chandler D.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 328. № 1–2. P. 169.
10. *Heuft J.M., Meijer E.J.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 22. P. 11788.
11. *Донец А.В., Чижик В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1032.
12. *Majumdar D., Kim J., Kim K.S.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 1. P. 101.
13. *Lee H.M., Kim D., Kim K.S.* // Ibid. 2002. V. 116. № 13. P. 5509.
14. *Pye C.C., Tomney M.R., Enright T.G.* // Canad. J. Anal. Sci. and Spectroscopy. 2005. V. 50. № 4. P. 254.
15. *Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F.* // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 8–9. P. 1595.
16. *Alex A. Granovsky.* – www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
17. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Computational Chemistry. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
18. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
19. *Hay P.J., Wadt W.R.* // Ibid. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
20. *Константинов Б.П., Бакулин Е.А.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 592.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 843–847

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ В МАСЛЯНОЙ И ЭНАНТОВОЙ КИСЛОТАХ В ИНТЕРВАЛЕ 20–80°С

© 2008 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков**, А. К. Пятрман**, В. А. Кескинов**, О. В. Арапов**, Н. И. Алексеев **, В. В. Лищук**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**ЗАО "Инновации Ленинградских институтов и предприятий", Санкт-Петербург

E-mail: semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2007 г.

Изучена политермическая растворимость C_{60}, а также фуллереновой смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}) в масляной и энантовой кислотах в интервале температур 20–80°С. Приведены и охарактеризованы соответствующие политермы растворимости.

В работах [1, 2] неоднократно отмечалось, что изучение растворимости фуллеренов играет первостепенную роль в развитии способов экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи, разработке методов хроматографического, а также предхроматографического разделения фуллереновой смеси.

Свидетельством актуальности данных исследований служит огромный массив имеющихся в литературе экспериментальных данных по растворимости легких фуллеренов (растворимость C_{60} изучена более чем в 150 растворителях, а C_{70} – в 20 растворителях [3]), причем изучены различные классы органических и неорганических растворителей (ароматические растворители, алканы, циклоалканы, галогеналканы, спирты), а также наблюдающаяся тенденция к нахождению корреляции между растворимостью и различными молекулярными параметрами растворителя. Среди последних следует выделить работы, в которых предприняты попытки найти взаимосвязь между мольной долей C_{60} в насыщенном растворе и такими характеристиками растворителя, как коэффициент рефракции, молярный объем, диэлектрическая проницаемость, параметр когезии Гильдебранда [4–9]. При этом установлено, что ни один из параметров растворителя не может универсально предсказать растворимость последних, однако экспериментально выявлены значения набора параметров, которые в совокупности могут обеспечить высокую растворимость фуллеренов [9–13]:

– высокое значение коэффициента рефракции,

– значение диэлектрической проницаемости ~4,

– большой молекулярный объем растворителя,

– приближающееся к 20 $(Дж/см^3)^{1/2}$ значение параметра растворимости Гильдебранда,

– склонность к проявлению нуклеофильности средней силы.

Следует отметить, что приводимые в литературе данные имеют актуальность только для описания бинарных систем типа фуллерен (C_{60} или C_{70}) – растворитель и являются отчасти непригодными при разработке методов экстракции и разделения фуллереновой смеси вследствие выявленного в [14] очень сильного взаимного влияния содержания одного из фуллеренов смеси на растворимость другого (имеют место фазовые эффекты всаливания и высаливания).

Хочется также указать на практически полное отсутствие литературных данных о взаимной растворимости двух различных фуллеренов в одном растворителе или индивидуального фуллерена в смеси растворителей, а также отсутствие политермических зависимостей растворимости для тройных систем типа C_{60}–C_{70} – растворитель, хотя последние могут играть немаловажную роль при подборе оптимальных условий разделения и экстракции фуллереновой смеси. Единственным исключением являются работы [1, 14], в которых изучены фазовые равновесия раствор – твердое тело в тройных фуллеренсодержащих системах C_{60}–C_{70}–толуол и C_{60}–C_{70}–*о*-ксилол при температурах 25 и 80°С.

Следует отметить полное отсутствие литературных данных по систематическому изучению растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60}, C_{70}) а также фуллереновой смеси в ряду *н*-алкановых карбоновых кислот. Актуальность изучения растворимости фуллереновой смеси в данном классе соединений связана со значительным обогащением (при определенных условиях) жидкой фазы по сравнению с твердым раствором фуллереном C_{70}, что в свою очередь значительно поднимает эффективность предхроматографических методов

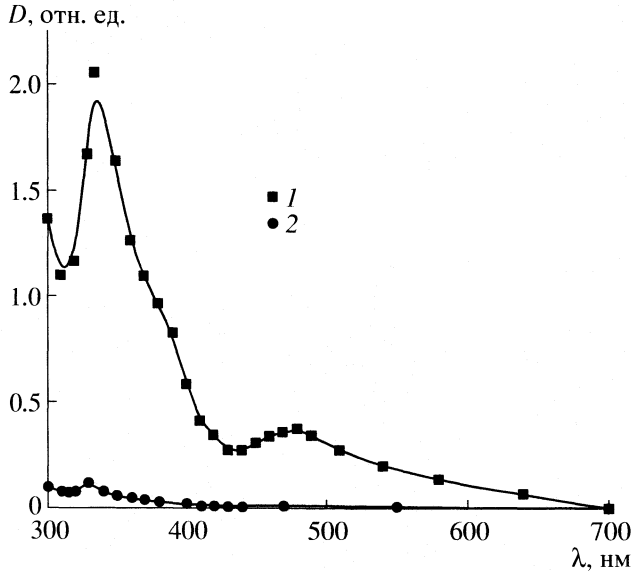


Рис. 1. Оптические спектры растворов фуллереновой смеси (здесь и везде далее состав смеси – C_{60} – 60%, C_{70} – 39%, C_{76-90}–1%) в: *1* – энантовой кислоте (c = = 864.7 мг/л), *2* – каприловой кислоте (c = 47.1 мг/л). Во всех случаях разбавление *о*-ксилолом 1 : 25, раствор сравнения – соответствующая кислота в *о*-ксилоле того же разбавления; D – оптическая плотность, λ – длина волны поглощения.

разделения, основанных на равновесиях типа твердое тело – жидкость, а также, возможно, и жидкость–жидкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовался фуллерен C_{60} чистотой 99.9 мас. % с основной определяемой примесью C_{70} (~0.1 мас. %), а также фуллереновая смесь состава 39% C_{70}, 60% C_{60}, 1% C_n ($n > 70$) производства ЗАО "ИЛИП" (Санкт-Петербург), *о*-ксилол "ч.д.а.", а также масляная и энантовая кислоты марки "х.ч.".

Экспериментальное изучение зависимости растворимости индивидуального фуллерена (C_{60}), а также фуллереновой смеси (39% C_{70}, 60% C_{60}, 1% C_n, $n > 70$) от температуры проводилось методом изотермического насыщения. Первоначально были приготовлены растворы C_{60} и фуллереновой смеси в энантовой и масляной кислотах (во всех случаях был взят значительный избыток фуллеренов: 50 мг фуллеренов на 10 мл кислоты). Затем растворы подвергались насыщению в интервале температур 20–80°C в термостатирующем шейкере (точность термостатирования ±0.05°C) в течение 8–10 ч при каждой температуре. Определение концентраций после каждого этапа насыщения фуллеренами C_{60} и C_{70} проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD-32 при длинах волн λ = 335.5 и 472.0 нм.

Расчет концентраций проводился на основании эмпирических формул, которые получены для растворов смесей фуллеренов [15]:

$$c_{C_{60}} = 13.10(D_{335} - 1.808D_{472}), \quad (1)$$

$$c_{C_{70}} = 42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \quad (2)$$

где D_{335}, D_{472} – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см; $c_{C_{60}}$, $c_{C_{70}}$ – концентрации соответствующих фуллеренов (мг/л). Здесь и далее при анализе мы пренебрегали незначительной примесью так называемых высших фуллеренов (~1 мас. %).

Данные по содержанию растворителя в кристаллосольватах получены следующим образом: свежевыпавшую из соответствующего раствора карбоновой кислоты твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали при температуре 20°C в течение 30 мин, затем полученную твердую фазу взвешивали. После этого твердая фаза многократно промывалась в аппарате Сокслета этиловым спиртом (при 78°C, 1 атм) и просушивалась в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при температуре 200°C в течение 1 ч, а затем повторно взвешивалась. По изменению массы твердой фазы определялось содержание растворителя в исходном кристаллосольвате (или твердом растворе фуллеренов на его основе).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 изображены электронные спектры поглощения фуллереновой смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}) в энантовой и масляной кислотах. Отличительной чертой последних является отсутствие сольватохромных эффектов [15–18] (не наблюдается резкого изменения оптического спектра при незначительном изменении концентрации раствора или состава растворителя), однако имеет место незначительное смещение максимума полосы поглощения (λ = 335 нм) масляной кислоты в коротковолновую область.

На рис. 2, 3 представлены полученные политермы растворимости C_{60}, а также фуллеренов смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}) в масляной и энантовой кислотах (содержанием высших фуллеренов C_{76-90} в указанных фуллереновых смесях мы в дальнейшем пренебрегали). В таблице приведены сводные политермические данные по растворимости индивидуального фуллерена C_{60}, а также C_{60} и C_{70} из фуллереновой смеси в соответствующих кислотах.

Следует отметить немонотонную температурную зависимость растворимости индивидуального фуллерена C_{60} [19, 20] и легких фуллеренов (C_{60}, C_{70}) смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}), характерную для обеих кислот (рис. 2, 3). Данный вид зависимости является довольно распростра-

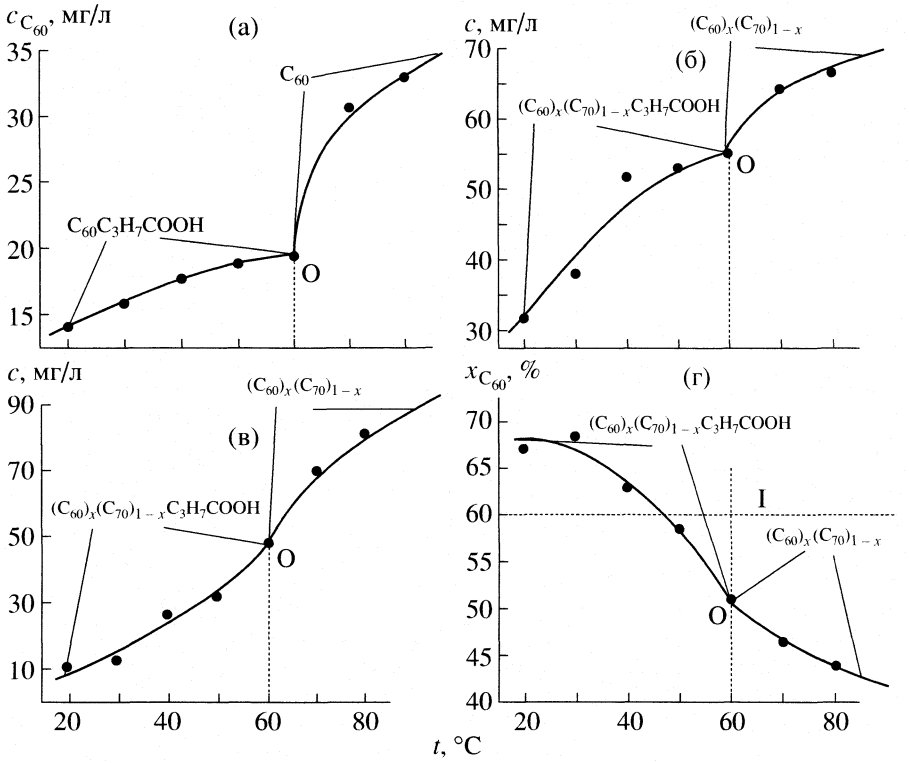


Рис. 2. Политерма растворимости C_{60} (а), C_{60} из фуллереновой смеси (б), C_{70} из фуллереновой смеси (в) и политермическая зависимость содержания C_{60} в насыщенном растворе фуллереновой смеси (мас. % C_{60} в сумме всех фуллеренов) от температуры в масляной кислоте (г); I – состав твердого раствора.

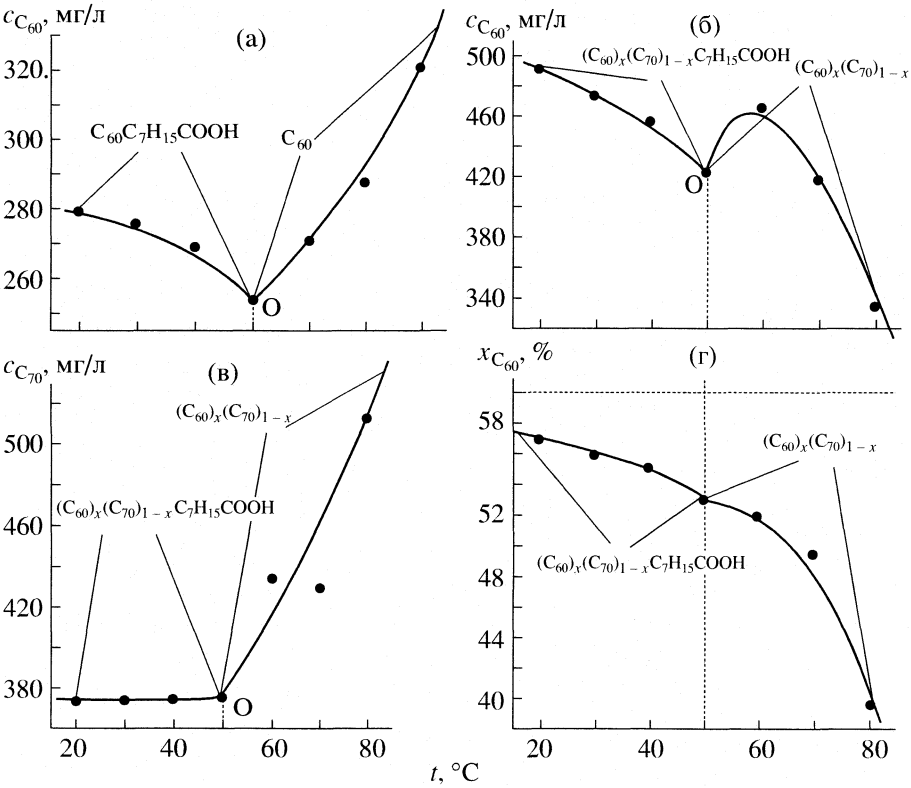


Рис. 3. Политерма растворимости C_{60} (а), C_{60} из фуллереновой смеси (б), C_{70} из фуллереновой смеси (в) и политермическая зависимость содержания C_{60} в насыщенном растворе фуллереновой смеси (мас. % C_{60} в сумме всех фуллеренов) от температуры в энантовой кислоте (г).

Растворимость фуллерена C_{60} и смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} в энантовой и масляной кислотах в интервале температур 20–80°C (мг/л)

t, °C	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
	Масляная кислота			Энантовая кислота		
20	14.1	31.6	15.5	278.9	491.0	373.7
30	15.8	37.9	17.5	275.5	472.4	374.2
40	17.7	51.7	31.3	268.8	456.1	374.6
50	18.9	53.1	36.8	253.9	421.2	375.5
60	19.5	55.0	53.0	270.5	464.3	433.9
70	30.7	64.2	74.5	287.3	416.8	428.9
80	33.1	66.5	85.4	320.6	333.9	511.9

Обозначения: x_1, x_2 и x_3 – растворимость C_{60}, растворимость C_{60} и C_{70} из фуллереновой смеси соответственно. Равновесной твердой фазой при температурах менее 50°C являются моносольват фуллерена C_{60} или твердые растворы на основе моносольватов легких фуллеренов C_{60} и C_{70}, а при температурах выше 50°C – несольватированный фуллерен C_{60} или твердые растворы на основе несольватированных легких фуллеренов C_{60} и C_{70}.

ненным случаем для бинарных водно-солевых систем, подобные зависимости имеют место в случае систем $NaF–H_2O$, $CaF_2–H_2O$, $NH_4HF_2–H_2O$, $ZrOCl_2–H_2O$, $MgSO_3–H_2O$, $CuSO_4–H_2O$ и т.д. [21]. Анализ литературных данных показал, что в случае фуллеренов (C_{60}, C_{70}) подобная зависимость была обнаружена всего лишь для нескольких систем: C_{60} – толуол, C_{60} – бензол, $C_{60}–CS_2$, C_{60} – 1,2-диметилбензол, C_{60} – 1,2-дихлорбензол, C_{60} – тетралин, C_{60} – 1,2-дифенилацетон, C_{70} – 1,2-дихлорбензол, C_{70} – тетралин, C_{70} – 1,2-дифенилацетон [3].

Следует отметить, что для всех политерм растворимости (рис. 2, 3) на ветви до точки O имеет место равновесие насыщенного раствора фуллеренов с твердыми моносольватами постоянного состава индивидуальных фуллеренов $C_{60} \cdot C_nH_{2n-1}COOH$ (в случае систем C_{60}–энантовая кислота, C_{60}–масляная кислота) (рис. 2а, 3а), а также с моносольватами твердых растворов замещения состава $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot C_nH_{2n-1}COOH$ (рис. 2б, в, 3б, в). В нонвариантной точке экстремума растворимости (точки O на приведенных рисунках) имеет место инконгруэнтное плавление твердого кристаллосольвата (в данном случае – моносольватированного) с образованием несольватированного индивидуального фуллерена C_{60} или несольватированного твердого раствора (в случае фуллереновой смеси).

Анализ кривых зависимости процентного содержания C_{60} в масляной и энантовой кислотах от температуры (рис. 2г, 3г) показывает, что процентное содержание C_{70} монотонно возрастает с увеличением температуры. Таким образом, в случае энантовой кислоты, также как и в случае масляной кислоты, максимальное обогащение C_{70} достигается при температуре 80°C (по сравнению с исходной твердой фазой, раствор на 15% обогащается C_{70} в случае масляной кислоты и на 20% в случае энантовой кислоты).

Следует особенно выделить то, что на подобном различии в содержании фуллеренов в исходной смеси и в растворе может быть основан метод предхроматографического разделения фуллеренов.

Таким образом, изучены политермы растворимости фуллерена C_{60}, а также фуллереновой смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}) в масляной и энантовой кислотах в интервале температур 20–80°. Показано, что температурная зависимость растворимости индивидуального фуллерена C_{60}, а также легких фуллеренов (C_{60}, C_{70}) смеси изменяются немонотонно и достигают нонвариантной точки экстремума растворимости (точка O на соответствующих кривых) при температуре 50°C для энантовой кислоты и 60°C для масляной. Установлено, что процентное содержание C_{70} фуллереновой смеси монотонно возрастает с увеличением температуры для обеих кислот, при этом случаю максимально обогащенной жидкой фазы по сравнению с твердым раствором соответствует температура 80°C (раствор на 15% обогащается C_{70} в случае масляной кислоты и на 20% в случае энантовой кислоты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 1. С. 35.
2. *Arapov O.V., Charykov N.A, Semenov K.N. et al.* // Russian J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 201.
3. *Korobov M.V., Smith A.L.* Solubility of Fullerenes. N.Y.: John Wiley & sons, inc. 2000. P. 53.
4. *Ruoff R.S., Tse D., Malhorta R. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
5. *Beck M.* // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.
6. *Sivarman N., Dhamodaran R., Kallippan I. et al.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077.

7. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* Regular Solutions. N.Y.: Prentice – Hall, 1962. 122 p.
8. *Шахпоронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд. технико-теоретической лит., 1956. 507 с.
9. *Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L. et al.* // Nature. 1993. V. 362. № 6416. P. 140.
10. *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhorta R. et al.* // J. Phys Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
11. *Xu Z.D., Chen W.X., Wu J. et al.* // Chin. Sci. Bull. 1994. V. 39. № 16. P. 1347.
12. *Heyman D.* // Carbon. 1996. V. 34. № 5. P. 627.
13. *Chen W., Xu Z.* // Fullerene Sci. a. Technol. 1998. V. 6. № 4. Pt1. P. 695.
14. *Пономарев А.Н., Аксельрод Б.М., Барченко В.Т. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2134.
15. *Ponomarev N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al.* // Opt. a. Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
16. *Ghosh H.N, Avinash V., Mittal J.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9439.
17. *Sukhendu N., Haridas P., Avinash V.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 327. P. 143.
18. *Sukhendu N., Haridas P., Avinash V.* // Ibid. 2002. V. 360. P. 422.
19. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
20. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов В.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 735.
21. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л: Химия, 1972. 248 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 848–856

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ РОБИНСОНА–СТОКСА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1–1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2008 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

E-mail: amrudakov@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

В рамках кластерных представлений обоснованы уравнения связи осмотических коэффициентов, среднеионных коэффициентов активности и активности воды с концентрацией электролита в бинарных водных растворах. Данная модель учитывает вклад в неидеальность растворов электростатических взаимодействий уравнениями теории Дебая–Хюккеля, а также гидратации и ассоциации солей соотношениями, содержащими числа гидратации и ассоциации в стандартном состоянии. По результатам описания данных для 54 водных растворов электролитов 1–1 установлено, что предложенная модель более предпочтительна по сравнению с наиболее распространенными моделями NRTL, NRTL-NRF, Вильсона и Питцера.

В настоящее время существует ряд моделей, уравнения которых позволяют описывать концентрационные зависимости среднеионных коэффициентов активности ($\gamma_\pm$) и других термодинамических свойств растворов электролитов. В частности, к ним относятся варианты моделей NRTL [1], NRTL-NRF [2], Вильсона [3] и ее модификация [4] для растворов электролитов, а также модель Питцера [5, 6]. Авторы работы [7] с использованием базы данных по среднеионным коэффициентам активности электролитов 1–1, приведенной в монографии Робинсона и Стокса [8], установили, что наименьшее усредненное по всем системам среднеквадратичное отклонение описания концентрационных зависимостей $\ln\gamma_\pm$ получено при использовании уравнений Питцера.

Исторически одна из первых моделей растворов электролитов предложена Робинсоном и Стоксом. Уравнение этой модели учитывает вклад межионного взаимодействия в рамках теории Дебая–Хюккеля, а взаимодействия ионов с молекулами растворителя – числами гидратации [8, стр. 289]. Установлено, что этот вариант модели адекватен данным по $\gamma_\pm$ в сравнительно узких интервалах изменения концентрации электролитов. Вероятно, это связано с тем, что модель Робинсона–Стокса не учитывает образования ионных ассоциатов и зависимости чисел гидратации от концентрации. В предыдущей работе [9] на примере водных растворов глицерина была разработана гидратная модель, учитывающая концентрационную зависимость числа гидратации.

Цель настоящей работы – обоснование модифицированного уравнения Робинсона–Стокса и сравнение полученных результатов с приведенными в [7] для водных растворов электролитов 1–1.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассматриваемая термодинамическая модель растворов электролитов основана на допущениях о том, что отклонения от идеальности определяются независимым действием электростатических взаимодействий между ионами, гидратацией и ассоциацией ионов. Для учета электростатических взаимодействий используется уравнение второго приближения теории Дебая–Хюккеля. При учете сольватации и ассоциации рассматриваются концентрационные зависимости распределений стехиометрических гидратов и ассоциатов. Этот статистический подход определяет использование в качестве эмпирических параметров чисел гидратации и ассоциации как средних указанных распределений, отнесенных к соответствующим состояниям.

Числа гидратации. Гидратация может приводить к образованию стехиометрических кластеров, содержащих разное количество молекул растворителя [10, 11]:

$$\begin{gathered} M + iH_2O \Leftrightarrow M(H_2O)_i, \\ X + iH_2O \Leftrightarrow X(H_2O)_i, \quad i = 0, 1, 2\ldots \end{gathered} \tag{1}$$

При гидратации электролита $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, n моль которого полностью диссоциированы на $(\nu_+ + \nu_-)n = \nu n$ моль ионов, количество связанной воды n_w^b определяется уравнением:

$$n_w^b = \nu_+ \sum_i i n_{+,i} + \nu_- \sum_i i n_{+,i}, \quad (2)$$

где $n_{+,i}$, $n_{-,i}$ – количества вещества гидратов катионов и анионов с числами гидратации, равными i. Естественно определить средние числа гидратации катионов и анионов уравнениями:

$$h_+ = \sum_i i n_{+,i}/n = \sum_i i x_{+,i}/x$$
$$\text{и } h_- = \sum_i i n_{-,i}/n = \sum_i i x_{-,i}/x, \quad (3)$$

а среднеионное число гидратации – соотношением:

$$h = \frac{\nu_+ h_+ + \nu_- h_-}{\nu}. \quad (4)$$

Здесь x, $x_{+,i}$, $x_{-,i}$ – равновесные мольные доли электролита в целом и гидратов катионов и анионов с числами гидратации, равными i соответственно:

$$x = \frac{\nu n}{n_w^0 - n_w^b + \nu n}, \quad x_{+,i} = \frac{\nu_+ n_{+,i}}{n_w^0 - n_w^b + \nu n},$$
$$x_{-,i} = \frac{\nu_- n_{-,i}}{n_w^0 - n_w^b + \nu n}, \quad (5)$$

где $n_w^0 = 55.508$ – количество вещества в 1000 г воды, моль.

Рассмотрим гидратацию катиона. Каждый из процессов (1) может быть охарактеризован термодинамической константой равновесия $k_{+,i}$, которая в приближении идеального ассоциированного раствора [12] имеет вид:

$$k_{+,i} = \frac{x_{+,i}}{x_{+,0} x_w^i}, \quad (6)$$

$x_w = 1 - x$ – равновесная мольная доля воды. Из (3) и (6) легко получить для h_+ следующее соотношение:

$$h_+ = \sum i k_{+,i} x_w^i / \sum k_{+,i} x_w^i. \quad (7)$$

Суммирование проводится, начиная с $i = 0$. Дифференцирование (7) приводит к уравнению:

$$\frac{dh_+}{dx_w} = \sum i^2 k_{+,i} x_w^{i-1} / \sum k_{+,i} x_w^i -$$
$$- \sum i k_{+,i} x_w^i \sum i k_{+,i} x_w^{i-1} / \left(\sum k_{+,i} x_w^i\right)^2. \quad (8)$$

Разделим и умножим обе части уравнения (8) на h и x_w соответственно. Тогда из (8) с учетом (7) и определения дисперсии D дискретного распределения получим

$$d\ln h_+ / d\ln x_w = D_+/h_+, \quad (9)$$

где соотношение D_+/h_+ есть:

$$\frac{D_+}{h_+} = \sum i^2 k_i x_w^i / \sum i k_i x_w^i - \sum i k_i x_w^i / \sum k_i x_w^i. \quad (10)$$

Очевидно, что

$$\lim_{x_w \to 1} \left(\frac{D_+}{h_+}\right) = \frac{D_{+,1}}{h_{+,1}}, \quad (11)$$

где $D_{+,1} = D_+(x_w = 1)$ и $h_{+,1} = h_+(x_w = 1)$ – дисперсия и математическое ожидание распределения гидратов в бесконечно разбавленном растворе. Введем обозначение $r_{+,1} = D_{+,1}/h_{+,1}$. Поскольку рассматриваются системы с ограниченной растворимостью, т.е. существуют при $x \ll 1$, ограничимся нулевым членом в разложении (10) в ряд по степеням x. В этом приближении разделение переменных и интегрирование (9) с учетом (11) приводит к уравнению

$$h_+ = h_{+,1} x_w^{r_{+,1}}. \quad (12)$$

Особый интерес представляет случай, когда $r_{+,1} = 1$:

$$h_+ = h_{+,1} x_w, \quad (13)$$

и при любой концентрации выполняется тождество $D_+ = h_+$. Известно, что единственным дискретным распределением, для которого это условие всегда остается справедливым, является пуассоновское распределение.

Уравнения (12) и (13) были использованы для вывода концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов и описания экспериментальных данных. Отметим, что (12) пригодно для оценки вклада в гидратацию каждого из ионов по отдельности и описания сложных концентрационных зависимостей. Как установлено в настоящей работе, для подавляющего большинства растворов электролитов в выбранном концентрационном диапазоне гидратацию ионов достаточно учитывать с помощью более простого уравнения (13).

Очевидно, что обоснование уравнений (12) и (13) для анионов аналогично. Поэтому для среднеионного числа гидратации будет справедливо:

$$h = h_1 x_w, \quad h_1 = (\nu_+ h_{+,1} + \nu_- h_{-,1})/\nu, \quad (14)$$

где h_1 – число гидратации электролита в бесконечно разбавленном растворе.

Гидратация ионов и коэффициенты активности компонентов. Предположение о независимости вкладов различных факторов в неидеальность растворов позволяет рассматривать гидратацию в отрыве от учета ионной ассоциации. Рассмотрим обоснование уравнений связи коэффициентов активности с исходными концентрациями компонентов, выраженными, например, через

мольную долю воды: $x_w^* = n_w^0/(n_w^0 + \nu n)$. Используем вспомогательную систему, в которой для ее приготовления вместо n_w^0 взято $n_w^0 + \nu n h(x_w)$ молей воды. Исходная концентрация исследуемого раствора x_w^* не совпадает с исходной концентрацией $x_w' = (n_w^0 + \nu n h(x_w))/(n_w^0 + \nu n h(x_w) + \nu n)$ вспомогательного раствора. После растворения электролита избыток воды $\nu n h(x_w)$ переходит в связанное состояние, и равновесная концентрация вспомогательного раствора $x_w = n_w^0/(n_w^0 + n)$ будет равной исходной x_w^* в исследуемом растворе. По этой причине далее для обозначения концентрационной переменной используются x_w или x ($x = 1 - x_w$).

Допустим, что бинарный равновесный раствор, состоящий из мономеров каждого из компонентов и различных гидратов, является идеальным ассоциированным [12]. Тогда для равновесного вспомогательного раствора уравнение Гиббса–Дюгема можно записать в виде:

$$n_w^0 d\ln x_w + \nu_+ \sum n_{+,i} d\ln x_{+,i} + \nu_- \sum n_{-,i} d\ln x_{-,i} = 0. \quad (15)$$

После подстановки $x_{+,i}$ и $x_{-,i}$ из (6) в (15) находим:

$$\left(n_w^0 + \nu_+ \sum i n_{+,i} + \nu_- \sum_i i n_{-,i}\right) d\ln x_w + \nu_+ n d\ln x_{+,0} + \nu_- n d\ln x_{-,0} = 0, \quad (16)$$

или с учетом (2)–(4) и свойств идеального ассоциированного раствора:

$$(n_w^0 + \nu h n) d\ln x_w + n(\nu_+ d\ln f_{+,h} + \nu_- d\ln f_{-,h}) + \nu n d\ln\left(\frac{\nu n}{n_w^0 + \nu h n + \nu n}\right) = 0, \quad (17)$$

где $f_{+,h}$, $f_{-,h}$ – рациональные коэффициенты активности катионов и анионов, связанные с их гидратацией. Введем обозначение $f_h^\nu = f_{+,h}^{\nu_+} f_{-,h}^{\nu_-}$, и в последней скобке (17) числитель и знаменатель дроби умножим и разделим на x. С учетом того, что $n_w^0 d\ln x_w + \nu n d\ln x = 0$, получим:

$$h d\ln x_w + d\ln f_h - d\ln(1 + hx) = 0. \quad (18)$$

Для растворов ограниченно растворимых электролитов справедливо $x_w x \ll 1$. Следовательно, в (18) выражение $\ln(1 + hx)$ можно разложить в ряд по малому параметру hx. При ограничении членом hx, получим:

$$d\ln f_h = -h d\ln x_w + d(h(1 - x_w)). \quad (19)$$

Интегрирование (19) с учетом (14) дает: $\ln f_h = h_1 x(1 + x_w)$, а принимая во внимание, что $x_w \approx 1$, в итоге получаем:

$$\ln f_h = 2h_1 x. \quad (20)$$

Из (20) и уравнения Гиббса–Дюгема $x d\ln f_h + x_w d\ln f_{w,h} = 0$ получено следующее выражение для рационального коэффициента активности воды:

$$\ln f_{w,h} = 2h_1(\ln x_w + x). \quad (21)$$

Числа ассоциации ионов. С ростом концентрации в растворах сильных электролитов имеет место образование ионных ассоциатов [13]. В общем случае ассоциат может состоять из нескольких катионов и анионов. Наиболее простым способом исследования этого процесса является рассмотрение его как ассоциации в растворе, содержащем $N = \nu n$ однотипных частиц растворенного вещества. В этом случае ассоциацию можно представить уравнением реакции:

$$iB \Leftrightarrow B_i, \quad i = 1, 2, \ldots \quad (22)$$

Выделим одну из частиц в ассоциате в качестве центральной. Тогда все остальные частицы можно рассматривать как присоединенные к центральной. Число связанных частиц, оно же число ассоциации, есть:

$$A_i = (i - 1). \quad (23)$$

Присутствие в растворе ионных ассоциатов с различными числами ассоциации i, как и в случае гидратации, равносильно утверждению о существовании распределения ассоциатов по числам ассоциации. Среднее число ассоциации, т.е. математическое ожидание этого распределения, по определению есть:

$$A = \sum A_i n_i / \sum n_i = \sum A_i x_i / \sum x_i, \quad x_i = n_i/(n_w^0 + \sum n_i), \quad (24)$$

где x_i и n_i – равновесные мольные доли и количество растворенного вещества, содержащего i частиц в ассоциате.

В приближении идеального ассоциированного раствора выражение термодинамической константы равновесия k_i для процессов (22) имеет вид:

$$k_i = x_i/x_0^i. \quad (25)$$

Из (24) и (25) следует, что:

$$A = \sum A_i k_i x_0^{A_i} / \sum k_i x_0^{A_i}. \quad (26)$$

Поскольку рассматриваются растворы сильных электролитов в области концентраций, где $x \ll 1$, то мольную долю x_0 мономерных частиц электролита можно принять приближенно равной x. В этом случае на основе рассуждений, аналогичных исполь-

зованным при обосновании (8)–(11), для зависимости $A(x)$ получаем:

$$A(x) = A_1 x, \qquad (27)$$

где A_1 – среднее число ассоциации ионов при $x = 1$.

Ионная ассоциация и коэффициенты активности компонентов. Используем вспомогательную систему, в которой для ее приготовления взято $\nu n + \nu n A(x)$ вместо νn молей электролита. Исходная концентрация исследуемого раствора x^* не совпадает с исходной концентрацией $x' = (\nu n(1 + A(x))/(n_w^0 + \nu n(1 + A(x))$ вспомогательного раствора. После растворения электролита ассоциация части ионов приведет к уменьшению количества электролита на $\nu n A(x)$, и равновесная концентрация вспомогательного раствора $x = \nu n/(n_w^0 + \nu n)$ будет равной исходной x^* в исследуемом растворе. По этой причине далее для обозначения концентрационной переменной используются x или $x_w (x_w = 1 - x)$.

Для вспомогательного раствора уравнение Гиббса–Дюгема можно записать в виде:

$$n_w^0 d\ln x_w + \nu \sum n_i d\ln x_i = 0. \qquad (28)$$

После подстановки x_i из (25) в (28) находим:

$$n_w^0 d\ln x_w + \nu \sum i n_i d\ln x_0 = 0. \qquad (29)$$

Преобразовав (29) к виду

$$n_w^0 d\ln x_w + \nu(\sum n_i + \sum A_i n_i) d\ln x_0 = 0 \qquad (30)$$

и принимая во внимание (24) и свойства идеальных ассоциированных растворов, получаем:

$$n_w^0 d\ln x_w + \nu n(1 + A_1 x) d\ln(f_a x') = 0. \qquad (31)$$

После простых преобразований (31) для $d\ln f_a$ имеем:

$$d\ln f_a = -\frac{A_1}{1 + A_1 x} dx - d\ln\left(\frac{1 + A_1 x}{1 + A_1 x^2}\right). \qquad (32)$$

Пренебрегая квадратичным членом в знаменателе, после интегрирования получим следующие уравнение:

$$\ln f_a = -2\ln(1 + A_1 x). \qquad (33)$$

Из (33) и уравнения Гиббса–Дюгема $x d\ln f_a + x_w d\ln f_{w,a} = 0$ находим выражение для коэффициента активности воды:

$$\ln f_{w,a} = -\frac{2}{1 + A_1}\ln((1 + A_1 x) x_w^{A_1}). \qquad (34)$$

Среднеионный коэффициент активности электролита, коэффициент активности воды и осмотический коэффициент. При допущении независимости всех рассматриваемых вкладов в неидеальность раствора, для исследуемых величин будут справедливы следующие соотношения:

$$\ln f_w = \ln f_{w,D} + \ln f_{w,h} + \ln f_{w,a},$$
$$\ln f_\pm = \ln f_D + \ln f_h + \ln f_a, \qquad (35)$$

где $f_{w,D}$ и f_D определяются вкладом в неидеальность кулоновского взаимодействия. При разработке стандартных баз данных по среднеионным коэффициентам активности по данным об осмотических коэффициентах (φ) растворов концентрированные зависимости последних обычно аппроксимируют эмпирическими уравнениями, включающими второе приближение теории Дебая–Хюккеля (см., например, [14]). Поэтому $f_{w,D}$ и f_D естественно учитывать в рамках этого приближения. Полученные выше уравнения позволяют записать

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{A_D|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1 + B_D\sqrt{I}} + 2h_1 x - 2\ln(1 + A_1 x) \qquad (36)$$

для среднеионного коэффициента активности электролита,

$$\ln a_w = \left(-1 + \frac{A_D|z_1 z_2|\sqrt{I}}{(B_D\sqrt{I})^3} \times \right.$$
$$\left. \times\left(\frac{(1 + B_D\sqrt{I})^2 - 2\ln(1 + B_D\sqrt{I}) - 1}{1 + B_D\sqrt{I}}\right)\right)\frac{\nu n}{n_w^0} + \qquad (37)$$
$$+ 2\left(h_1(\ln x_w + x) - \frac{1}{1 + A_1}\ln((1 + A_1 x) x_w^{A_1})\right)$$

для активности воды и

$$\varphi = \left(1 - \frac{A_D|z_1 z_2|\sqrt{I}}{(B_D\sqrt{I})^3} \times \right.$$
$$\left. \times\left(\frac{(1 + B_D\sqrt{I})^2 - 2\ln(1 + B_D\sqrt{I}) - 1}{1 + B_D\sqrt{I}}\right)\right) - \qquad (38)$$
$$-\left(h_1(\ln x_w + x) - \frac{1}{1 + A_1}\ln((1 + A_1 x) x_w^{A_1})\right)\frac{2n_w^0}{\nu n}$$

для осмотического коэффициента.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Качество описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности электролитов обычно является критерием адекватности термодинамических моделей растворов электролитов. Численным критерием служит величина стандартного отклонения σ_γ. В некоторых случа-

ях моделируют концентрационные зависимости логарифмов коэффициента активности электролита. Если в основе исследуемой модели лежат некоторые физические принципы, то на оценки параметров модели, которые получают при описании исходных данных, накладываются определенные ограничения.

Коэффициенты активности электролитов являются результатом косвенных измерений и рассчитываются с привлечением достаточно сильных допущений [15]. Поэтому имеет смысл моделировать не коэффициенты активности, а осмотические коэффициенты. При их расчете, например, из данных по давлению пара используется только одно допущение – о полной диссоциации электролита. Оценки параметров, полученные при описании осмотических коэффициентов, можно использовать для расчета взаимно согласованных данных по активности воды и коэффициентам активности электролита для сравнения с литературными результатами.

В данной работе приводили моделирование как коэффициентов активности электролита (уравнение (36)), так и осмотических коэффициентов раствора (уравнение (38)). При этом искались такие оценки параметров уравнений модели, при которых стандартное отклонение

$$\sigma_\varphi = \left(\sum(\varphi_i^{exp} - \varphi_i^{mod})^2/(N-q-1)\right)^{1/2} \quad (39)$$

для осмотических коэффициентов, или

$$\sigma_{\ln\gamma} = \left(\sum(\ln\gamma_{\pm,i}^{exp} - \ln\gamma_{\pm,i}^{mod})^2/(N-q-1)\right)^{1/2} \quad (40)$$

для коэффициентов активности электролита были минимальны. Здесь подстрочным индексом "i" показано значение соответствующей величины при i-ой концентрации, N – число экспериментальных точек, q – число эмпирических параметров (согласно модели $q = 3$).

Соответствующие результаты для 54 систем – водных растворов электролитов 1–1 в нормальных условиях – приведены в табл. 1, 2. В табл. 1, 2 также указаны значения m_{max}, отвечающие максимальной концентрации электролита в базе данных [8]. Установлено, что во многих случаях уравнения модели адекватно описывают данные в более широком диапазоне концентраций, чем указаны в табл. 2. Однако для сравнения с результатами работы [7] моделирование данных проводили в одинаковом диапазоне концентрации. Величина

$$\langle\sigma_{\ln\gamma}\rangle = \sum\sigma_{\ln\gamma,i}/v \quad (41)$$

является усредненным по всем изученным растворам ($v = 54$ число систем) стандартным отклонением. В [7] она использована для сравнения качества описания с помощью наиболее распространенных на сегодня моделей. Усредненное по 54 растворам стандартное отклонение описания концентрационных зависимостей натуральных логарифмов коэффициента активности электролитов 1–1 различными моделями: уравнение (36) – 0.004, модель Питцера – 0.005, модифицированная модель Вильсона – 0.011, модель Вильсона – 0.010, NRTL – 0.011, NRTL–NRF – 0.016. Представленная в настоящей работе модель по этому критерию приводит к лучшим результатам. Отметим, что при этом число эмпирических параметров в представленной модели минимально. Эти параметры позволяют рассчитывать a_w (37) с точностью, сравнимой с погрешностью самых точных экспериментальных методов, что видно из данных по σ_{aw}. В тех случаях, когда $\sigma_{aw} \ll 10^{-4}$, в табл. 1 и 2 в соответствующих ячейках проставлены нули.

Результаты табл. 1, 2 свидетельствуют о некоторых смещениях в оценках параметров. Это можно объяснить тем, что величины $\gamma_\pm$ сильно зависят от степени полинома, описывающего концентрационную зависимость φ. Как было показано ранее [15], завышение степени полинома приводит к росту ошибки в расчете коэффициентов активности. Оптимальной степенью полинома является та, при которой полином описывает значения φ с погрешностью, близкой к точности данных по φ, т.е. к 0.01–0.005.

Полученные в работе оценки h_1 в среднем на 15–30% выше значений, полученных при использовании уравнения Робинсона–Стокса [8, стр. 290]. Значения параметра наименьшего сближения также на несколько десятых больше. Параметр A_1 для многих растворов имеет достаточно большое значение. Однако, согласно определению, эта величина относится к концентрации электролита $x = 1$. Оценка числа ионной ассоциации на пределе концентрационного диапазона может быть приближенно найдена с помощью выражения:

$$A_{max} = A_1(1 - a_w). \quad (42)$$

Как следует из большинства приведенных результатов, в указанном концентрационном диапазоне можно ограничиться учетом образования сравнительно небольшого количества ионных ассоциатов, которые имеют гидратные оболочки.

Для растворов хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов в ряду от Li к Cs прослеживается тенденция к убыли чисел гидратации, ассоциации и параметра B_D. Это хорошо согласуется с уменьшением энергии электростатического взаимодействия с ростом радиуса иона.

При использовании определения

$$G_m^E/RT = x_w \ln f_w + x \ln f_\pm \quad (43)$$

была рассчитана концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса для растворов хлори-

Таблица 1. Результаты описания уравнением (38) концентрационной зависимости осмотического коэффициента в водных растворах электролитов 1–1 при 25°C

Электролит	m_{max}	B_D	h_1	A_1	A_{max}	σ_φ	σ_{aw}	σ_γ	$\sigma_{ln\gamma}$
$AgNO_3$	6.0	0.94	0.4	4.2	0.4	0.001	0.0001	0.002	0.006
CsAc	3.5	1.67	5.8	2.8	0.4	0.001	0	0.002	0.002
CsBr	5.0	0.85	2.5	2.5	0.4	0.002	0.0001	0.008	0.015
CsCl	6.0	0.84	2.4	2.2	0.4	0.002	0.0001	0.007	0.013
CsI	3.0	0.90	0.0	0.2	0.0	0.001	0	0.004	0.008
$CsNO_3$	1.4	0.93	1.7	6.0	0.2	0.001	0	0.004	0.008
HBr	3.0	1.90	11.1	8.1	1.2	0.002	0.0001	0.008	0.008
HCl	3.0	1.59	8.8	5.8	0.8	0.001	0	0.002	0.003
$HClO_4$	6.0	2.90	11.9	12.3	4.4	0.012	0.0014	0.043	0.022
HI	3.0	2.15	11.0	6.7	1.0	0.003	0.0001	0.008	0.008
HNO_3	3.0	1.65	6.1	4.8	0.6	0.001	0	0.002	0.003
KAc	3.5	1.60	5.4	2.5	0.4	0.001	0.0001	0.002	0.002
KBr	5.5	1.29	2.8	2.5	0.5	0.001	0.0001	0.003	0.004
KCl	4.5	1.31	3.1	3.2	0.5	0.000	0	0.002	0.002
KCNS	5.0	1.28	1.4	1.4	0.2	0.001	0.0001	0.001	0.002
KF	4.0	1.34	5.2	4.6	0.7	0.001	0.0001	0.001	0.002
KH adipate	1.0	1.56	5.0	6.1	0.2	0.001	0	0.001	0.002
KH malonate	5.0	1.14	1.6	3.1	0.4	0.005	0.0003	0.009	0.016
KH succinate	4.5	1.26	3.1	4.5	0.6	0.002	0.0002	0.003	0.006
KH_2PO_4	1.8	1.02	2.3	7.2	0.3	0.001	0	0.002	0.003
KI	4.5	1.35	2.2	1.4	0.2	0.001	0.0001	0.003	0.005
KNO_3	3.5	0.89	0.0	3.0	0.2	0.001	0.0001	0.005	0.010
KOH	6.0	1.47	8.0	5.9	1.8	0.004	0.0003	0.017	0.015
LiAc	4.0	1.35	3.7	1.8	0.3	0.001	0	0.003	0.004
LiBr	6.0	2.60	11.1	10.9	3.8	0.009	0.0008	0.042	0.028
LiCl	6.0	2.30	9.4	8.8	2.8	0.007	0.0007	0.032	0.026
$LiClO_4$	4.0	2.14	9.7	6.6	1.4	0.002	0.0001	0.007	0.006
LiI	3.0	3.10	11.1	9.3	1.3	0.006	0.0003	0.026	0.025
$LiNO_3$	6.0	1.37	4.6	1.8	0.5	0.002	0.0002	0.003	0.003
LiOH	4.5	0.77	0.7	0.0	0.0	0.006	0.0003	0.016	0.027
LiTol	4.0	1.83	3.4	4.6	0.6	0.006	0.0004	0.011	0.018
NaBr	4.0	1.57	5.9	5.0	0.8	0.002	0.0001	0.002	0.003
$NaBrO_3$	2.5	1.25	2.2	4.1	0.3	0.001	0.0001	0.003	0.004
Na butyrate	3.5	2.3	3.6	0.0	0.0	0.018	0.0013	0.045	0.045
NaCl	6.0	1.70	5.4	5.6	1.3	0.002	0.0002	0.006	0.008
$NaClO_3$	3.5	1.24	1.8	2.1	0.2	0.002	0.0001	0.010	0.016
$NaClO_4$	6.0	1.46	3.1	3.0	0.6	0.001	0.0001	0.001	0.002
NaCNS	4.0	1.68	4.2	2.9	0.4	0.001	0.0001	0.003	0.004
NaF	1.0	1.35	3.1	4.2	0.1	0.000	0	0.001	0.001
Na formate	3.5	1.45	2.0	1.0	0.1	0.001	0	0.003	0.004
NaH malonate	5.0	1.15	1.6	2.1	0.3	0.002	0.0001	0.005	0.009
NaH succinate	5.0	1.22	3.1	3.6	0.6	0.001	0.0001	0.003	0.006
NaH_2PO_4	6.0	1.3	2.8	7.1	1.0	0.001	0.0001	0.001	0.002
NaI	3.5	1.73	6.7	5.2	0.8	0.003	0.0002	0.008	0.010
$NaNO_3$	6.0	1.17	1.0	2.0	0.3	0.001	0.0002	0.004	0.007
NaOH	6.0	2.00	6.9	7.5	2.0	0.012	0.0014	0.026	0.030
NH_4Cl	6.0	1.15	0.9	0.4	0.1	0.002	0.0002	0.005	0.008
NH_4NO_3	6.0	1.02	0.0	1.4	0.2	0.001	0.0001	0.004	0.009
RbAc	3.5	1.65	6.0	3.1	0.5	0.001	0	0.004	0.005
RbBr	5.0	1.12	2.1	2.2	0.3	0.001	0	0.003	0.004
RbCl	5.0	1.13	2.7	2.7	0.4	0.001	0	0.003	0.005
RbI	5.0	1.11	2.5	2.6	0.4	0.001	0.0001	0.003	0.005
$RbNO_3$	4.5	0.82	0.1	3.2	0.3	0.001	0.0001	0.004	0.009
TlAc	6.0	0.88	0.5	1.1	0.2	0.003	0.0003	0.004	0.007

Таблица 2. Результаты описания уравнением (36) концентрационной зависимости коэффициентов активности электролитов 1–1 в водных растворах при 25°C

Электролит	m_{max}	B_D	h_1	A_1	A_{max}	σ_φ	σ_{aw}	σ_γ	$\sigma_{ln\gamma}$
$AgNO_3$	6.0	0.99	0.5	4.4	0.4	0.001	0.0002	0.001	0.001
CsAc	3.5	1.64	5.7	2.6	0.4	0.001	0.0001	0.001	0.001
CsBr	5.0	0.98	2.8	3.3	0.5	0.003	0.0002	0.002	0.003
CsCl	6.0	0.97	2.8	3.1	0.6	0.003	0.0003	0.002	0.003
CsI	3.0	1.02	1.9	2.7	0.2	0.003	0.0001	0.002	0.003
$CsNO_3$	1.4	1.10	2.4	7.6	0.3	0.002	0	0.001	0.002
HBr	3.0	1.83	11.1	8.1	1.2	0.003	0.0001	0.003	0.002
HCl	3.0	1.56	8.8	5.7	0.8	0.001	0.0001	0.001	0.001
$HClO_4$	6.0	2.40	11.7	11.5	4.2	0.014	0.0016	0.043	0.014
HI	3.0	2.02	11.0	6.6	1.0	0.003	0.0001	0.005	0.004
HNO_3	3.0	1.65	6.1	4.7	0.5	0.001	0.0001	0.001	0.001
KAc	3.5	1.56	5.3	2.3	0.3	0.001	0.0001	0.001	0.001
KBr	5.5	1.28	2.6	2.2	0.4	0.002	0.0001	0.001	0.002
KCl	4.5	1.33	3.1	3.2	0.5	0.001	0	0.001	0.001
KCNS	5.0	1.30	1.5	1.6	0.2	0.001	0.0001	0.001	0.001
KF	4.0	1.36	5.2	4.7	0.7	0.001	0.0001	0.001	0.001
KH adipate	1.0	1.54	5.1	6.1	0.2	0.001	0	0.001	0.001
KH malonate	5.0	1.34	2.0	4.2	0.5	0.005	0.0005	0.003	0.006
KH succinate	4.5	1.33	3.2	4.8	0.6	0.002	0.0002	0.001	0.002
KH_2PO_4	1.8	1.13	2.8	8.3	0.4	0.001	0	0.000	0.001
KI	4.5	1.42	2.6	2.0	0.3	0.002	0.0002	0.001	0.002
KNO_3	3.5	1.01	0.4	3.9	0.3	0.002	0.0001	0.001	0.002
KOH	6.0	1.30	7.8	5.4	1.6	0.005	0.0005	0.007	0.005
LiAc	4.0	1.41	4.2	2.6	0.4	0.002	0.0002	0.002	0.002
LiBr	6.0	2.13	11.0	10.3	3.6	0.010	0.0009	0.017	0.010
LiCl	6.0	1.89	9.3	8.2	2.6	0.008	0.0008	0.013	0.009
$LiClO_4$	4.0	2.04	9.7	6.5	1.3	0.002	0.0001	0.003	0.003
LiI	3.0	2.43	10.8	8.2	1.2	0.007	0.0004	0.008	0.007
$LiNO_3$	6.0	1.41	4.8	2.1	0.6	0.002	0.0003	0.002	0.002
LiOH	4.5	0.65	1.0	0.0	0.0	0.009	0.0006	0.007	0.011
LiTol	4.0	1.59	3.0	3.8	0.5	0.007	0.0005	0.004	0.007
NaBr	4.0	1.52	5.8	4.8	0.8	0.002	0.0001	0.001	0.002
$NaBrO_3$	2.5	1.34	2.5	4.8	0.3	0.002	0	0.001	0.001
Na butyrate	3.5	1.80	3.9	0.0	0.0	0.022	0.0017	0.024	0.022
NaCl	6.0	1.59	5.4	5.3	1.3	0.002	0.0002	0.002	0.002
$NaClO_3$	3.5	1.31	1.3	1.6	0.2	0.004	0.0002	0.003	0.005
$NaClO_4$	6.0	1.48	3.1	3.1	0.6	0.001	0.0001	0.001	0.001
NaCNS	4.0	1.63	4.0	2.6	0.4	0.001	0.0001	0.002	0.003
NaF	1.0	1.38	3.6	4.9	0.2	0.000	0	0.000	0.000
Na formate	3.5	1.42	1.0	0.0	0.0	0.002	0.0001	0.001	0.002
NaH malonate	5.0	1.25	1.9	2.8	0.4	0.003	0.0002	0.002	0.003
NaH succinate	5.0	1.27	3.2	3.8	0.6	0.002	0.0001	0.001	0.002
NaH_2PO_4	6.0	1.29	2.8	7.1	1.0	0.001	0.0001	0.001	0.001
NaI	3.5	1.59	6.5	4.8	0.7	0.003	0.0002	0.003	0.003
$NaNO_3$	6.0	1.24	1.2	2.3	0.4	0.002	0.0002	0.001	0.002
NaOH	6.0	1.70	6.8	7.1	1.9	0.014	0.0016	0.011	0.013
NH_4Cl	6.0	1.23	1.5	1.2	0.2	0.002	0.0002	0.002	0.002
NH_4NO_3	6.0	0.98	0.0	1.3	0.2	0.002	0.0001	0.002	0.003
RbAc	3.5	1.67	6.4	3.6	0.5	0.002	0.0001	0.002	0.002
RbBr	5.0	1.17	2.3	2.5	0.4	0.001	0.0001	0.001	0.001
RbCl	5.0	1.17	2.7	2.8	0.4	0.001	0	0.001	0.001
RbI	5.0	1.15	2.6	2.8	0.4	0.001	0.0001	0.001	0.001
$RbNO_3$	4.5	0.91	0.4	3.9	0.3	0.002	0.0001	0.001	0.002
TlAc	6.0	0.91	0.5	1.2	0.2	0.004	0.0003	0.002	0.003

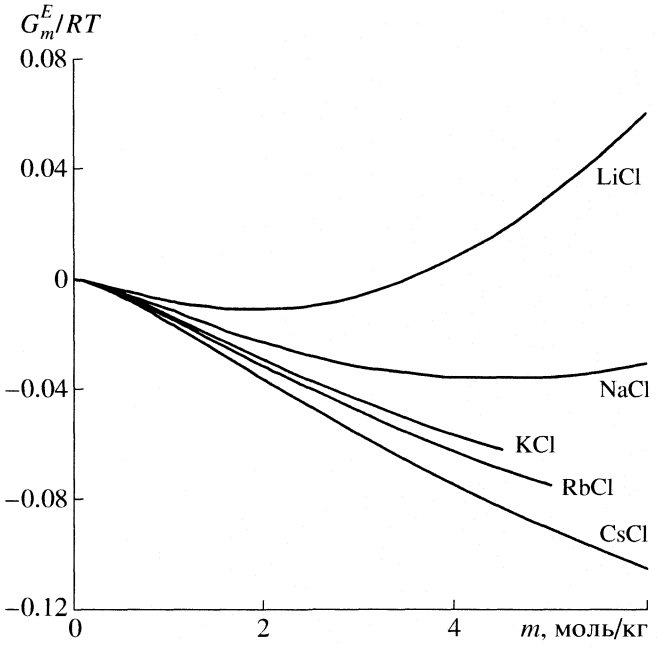


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в водных растворах хлоридов щелочных металлов при 298.15 K.

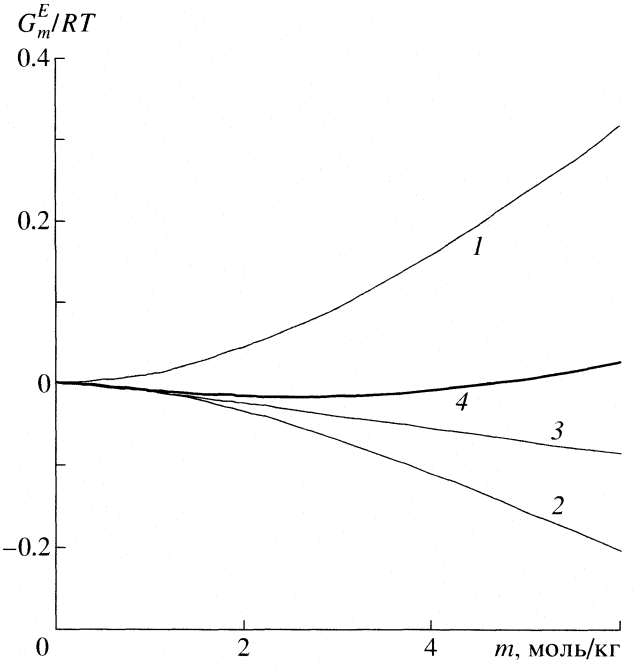


Рис. 2. Концентрационная зависимость вкладов гидратации (*1*), ионной ассоциации (*2*) и электростатических взаимодействий между ионами (*3*) в избыточную энергию Гиббса (*4*) в водном растворе хлорида лития при 298.15 K.

дов, бромидов, иодидов и нитратов щелочных металлов. Для всех систем наблюдались следующие закономерности: для данного аниона при любых концентрациях G_m^E возрастает в ряду Cs–Li; для растворов солей Na, K, Rb и Cs величина $G_m^E < 0$; для растворов солей Li избыточная энергия Гиббса G_m^E является знакопеременной функцией с минимумом. Типичные зависимости избыточной энергии Гиббса на примере растворов хлоридов представлены на рис. 1. На рис. 2 показан вклад гидратации, ионной ассоциации и электростатических взаимодействий в G_m^E для раствора LiCl. Очевидно, что существование минимума G_m^E вызвано преобладанием при высоких концентрациях солей лития вклада гидратации.

В уравнении Питцера [7] коэффициент $\beta_{MX}^{(0)}$ перед членом, пропорциональным моляльности электролита, учитывает короткодействующие взаимодействия между ионами. При этом из вида уравнений Питцера следует, что коэффициент в линейном члене уравнения должен быть близок к n_w^0. Очевидно, что $\beta_{MX}^{(0)}$ и число гидратации h_1 должны быть линейно связаны. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 3. Представленная на рис. 3 зависимость с коэффициентом корреляции 0.896 описывается соотношением $h_1 = 51.0\beta_{MX}^{(0)}$.

Таким образом, обоснованная в работе модель приводит к уравнениям, содержащим число гидратации и, следовательно, являющимся модифицированными уравнениями Робинсона–Стокса. Уравнения содержат три эмпирических параметра и математически адекватно описывают кон-

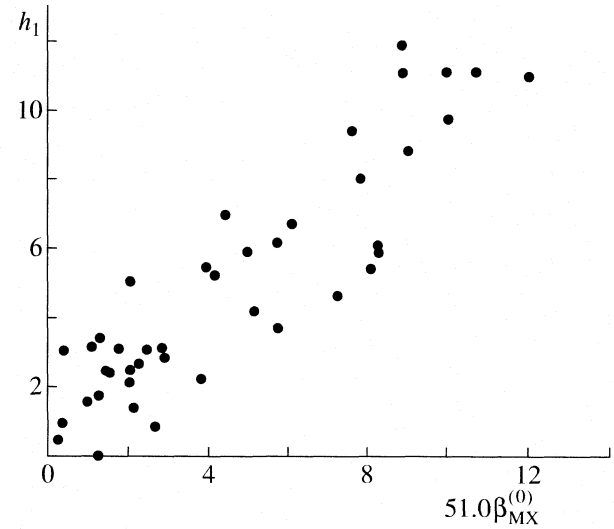


Рис. 3. Корреляция чисел гидратации электролитов h_1 с параметром $\beta_{MX}^{(0)}$ уравнений Питцера, вычисленным в [7].

центрационные зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов 1–1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C.C., Brit H.I., Boston J.F., Evans L.B.* // AICHE J. 1982. V. 28. P. 588.
2. *Haghtalab A., Vera J.H.* // Ibid. 1991. V. 37. P. 147.
3. *Zhao E.S., Yu M., Sauve R.E., Khochkbarchi M.K.* // Fluid Phase Equilibria. 2000. V. 173. P. 161.
4. *Xu X., Macedo E.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 5702.
5. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
6. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // Ibid. 1973. V. 77. P. 2300.
7. *Boukhalfa N., Meniai A.-H.* // Emirates J. Eng. Res. 2006. V. 11. P. 43.
8. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 647.
9. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2026.
10. *Schonert H.* // Z. Physik. Chem. Neue Folge. 1986. B. 150. S. 163.
11. *Schonert H.* // Ibid. 1986. B. 150. S. 181.
12. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. L.: Longman, 1967.
13. *Marcus Y., Heftler G.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 11. P. 4585.
14. *Hamer W.J., Wu Y.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047.
15. *Сергиевский В.В., Рудаков А.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. Т. 11. С. 2020.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 857–862

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.351:544.322

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ Bu_4NI В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2008 г. Л. П. Сафонова*,, Л. Э. Шмуклер*, А. М. Колкер***

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail:lps@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.02.2007 г.

Приведены значения интегральных теплот растворения Bu_4NI в диметилсульфоксиде при 298.15, 313.15, 328.15 K от разбавленной области концентраций до насыщения. Рассчитаны стандартные изменения энтальпии и теплоемкости при растворении и сольватации Bu_4NI в ДМСО при различных температурах, а также значение $\bar{C}_p^\circ(Bu_4N^+)$ при 298.15 K. На основании полученных и литературных данных рассмотрено влияние природы растворителя на $\Delta_{pc}H^m(Bu_4NI)$ и электролита на $\Delta_{pc}H^m$ в диметилсульфоксиде при 298.15 K. Представлены значения динамической вязкости и плотности системы Bu_4NI – ДМСО при различных концентрациях и температурах. На основании уравнения Эйринга рассчитаны значения энергии активации вязкого течения при всех изученных концентрациях.

Для разбавленных растворов электролитов существуют различные теории и модельные подходы, позволяющие количественно описывать их свойства [1–4]. Среди них наибольшее распространение получила теория Дебая и Хюккеля [1].

За границами весьма узкой зоны предельного разбавления все электролиты обнаруживают индивидуальные отклонения от предельного закона Дебая–Хюккеля. В итоге до сих пор нет возможности дать количественную интерпретацию зависимостей теплот растворения в широкой области концентраций. Поэтому актуальным остается экспериментальное изучение концентрированных растворов электролитов. Исследования растворов электролитов в широкой области концентраций ранее проводились в большей степени для водных растворов [5–9]. Термодинамические свойства концентрированных растворов электролитов в ряде неводных растворителей, в том числе и при различных температурах, представлены в работах [10–14].

Анализ концентрационных зависимостей интегральных теплот растворения солей щелочных металлов (NaI, NaBr, NaSCN, $NaClO_4$, KI) в неводных растворителях (метаноле, этаноле, пропаноле, ацетоне, этиленгликоле, ацетонитриле) [15–19] показал, что в большинстве случаев $\Delta_{pc}H^m$ более экзотермичны, чем в воде. Кроме того, выделяются две характерные особенности: 1 – с повышением температуры экзотермичность растворения уменьшается, в противоположность тому, что наблюдается в водных растворах; 2 – наблюдаются существенные различия в наклонах самих зависимостей $\Delta_{pc}H^m$ от концентрации.

В настоящей работе проведено исследование термодинамических свойств концентрированных растворов Bu_4NI в диметилсульфоксиде (ДМСО) при различных температурах. Также были измерены вязкость и плотность системы Bu_4NI – ДМСО при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Bu_4NI ("ч.") очищался от примесей трехкратной перекристаллизацией из ацетона марки "ос.ч." и сушился в вакуумном шкафу при 363.15 K в течение 48 ч. Высушенная и очищенная соль хранилась в бюксе в затемненном эксикаторе над P_2O_5.

Диметилсульфоксид ("х.ч.") очищался многократным вымораживанием и осушался молекулярными ситами 4А в течение 72 ч. Осушенный растворитель перегонялся под вакуумом (p = 133 Па) при 310 K с отбором средней фракции. Хроматографический анализ показал отсутствие органических примесей. Содержание воды в ДМСО по данным амперометрического титрования реактивом Фишера не превышало 0.01 мас. %.

Измерение энтальпий растворения Bu_4NI в ДМСО проводилось на калориметрической установке, принципиальная схема которой приведена в [20].

В основе калориметрических измерений энтальпий растворения лежит сравнительный ме-

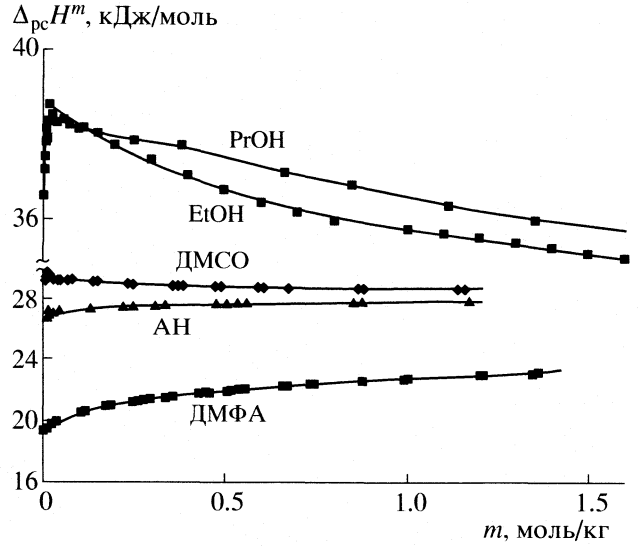


Рис. 1. Концентрационные зависимости интегральной энтальпии растворения Bu_4NI в различных растворителях при 298.15 K.

тод. После каждого опыта проводится калибровка электрическим током.

Высушенные до постоянного веса и взвешенные на аналитических весах тонкостенные стеклянные ампулы заполнялись осушенной и измельченной солью в боксе в атмосфере азота. Объем ампулы подбирался таким, чтобы свободное пространство после загрузки в нее соли было минимальным.

Расчет интегральной теплоты растворения проводился по уравнению:

$$\Delta_{рс}H^m = \sum_1^n (\Delta m_i \Delta_{рс}H(m_{i-1} \longrightarrow m_i)) \Big/ \sum_1^n \Delta m_i, \quad (1)$$

где Δm_i – изменение моляльности в i измерении, $\sum_1^n \Delta m_i = m$ – конечная моляльность раствора, n – число последовательных измерений, $\Delta_{рс}H(m_{i-1} \longrightarrow m_i)$ – изменение энтальпии растворения электролитов от концентрации m_{i-1} до m_i, которое рассчитывалось на основе экспериментальных данных по уравнению:

$$\Delta_{рс}H(m_1 \longrightarrow m_2) = \frac{U_u U_i \tau \Delta L_0 (\Delta L_k)^{-1} R^{-1} + q}{g_{соли}} M_{соли}, \quad (2)$$

где U_u – напряжение на нагревателе, U_i – напряжение на образцовой катушке в цепи нагревателя, τ – время калибровки, ΔL_0 и ΔL_k – относительные изменения температуры в условных единицах по шкале самописца, R – сопротивление образцовой катушки, q – сумма теплот разрушения ампулы и испарения растворителя в ее свободный объем, $g_{соли}$ – навеска соли, $M_{соли}$ – молекулярная масса соли. Суммарная ошибка в определении энтальпии растворения не превышала 0.5%.

Измерение вязкости проводили на вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем и автоматическим измерением времени истечения жидкости. Погрешность определения вязкости не превышала 1%.

Для измерения плотности был использован вибрационный метод, реализованный на прецизионном плотномере фирмы "Anton Paar". Погрешность измерения составила 5×10^{-6} г/см^3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интегральные теплоты растворения Bu_4NI в диметилсульфоксиде при различных температурах представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что при всех температурах и исследуемых концентрациях Bu_4NI растворяется в диметилсульфоксиде с эндоэффектом. С увеличением концентрации электролита энтальпия растворения незначительно уменьшается, в то же время с ростом температуры она увеличивается.

Сравнение полученной концентрационной зависимости $\Delta_{рс}H^m$ с энтальпиями растворения Bu_4NI в этаноле [21], пропаноле [22], ацетонитриле [23] и N,N-диметилформамиде [24] при 298.15 K дано на рис. 1.

Растворение Bu_4NI во всех представленных растворителях происходит с эндотермическим эффектом. В протонных растворителях с увеличением концентрации электролита наблюдается уменьшение $\Delta_{рс}H^m$, в ДМСО и АН энтальпия растворения слабо зависит от концентрации, в то время как в ДМФА происходит ее рост. Кроме того, значения $\Delta_{рс}H^m$ в спиртах более положительны. Это указывает на то, что в апротонных растворителях суммарный вклад от сольватации ионов данного электролита больше по сравнению с протонными растворителями.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости интегральной энтальпии растворения различных электролитов в ДМСО. Несмотря на то, что энергия образования кристаллической решетки Bu_4NI значительно меньше, чем для галогенидов щелочных металлов [26], иодид тетрабутиламмония растворяется, в отличие от них, с эндотермическим эффектом. Этот факт может быть объяснен более слабой сольватацией катиона Bu_4N^+ по сравнению с приведенными однозарядными ионами. Следует отметить, что для всех представленных электролитов прослеживается слабая концентрационная зависимость энтальпии растворения.

Для получения стандартных изменений энтальпии при растворении электролитов использу-

Таблица 1. Интегральные теплоты растворения Bu_4NI в диметилсульфоксиде при различных температурах

m, моль/кг	$\Delta_{рс}H^m$ кДж/моль	m, моль/кг	$\Delta_{рс}H^m$ кДж/моль	m, моль/кг	$\Delta_{рс}H^m$ кДж/моль	m, моль/кг	$\Delta_{рс}H^m$ кДж/моль
343.15 K		328.15 K		313.15 K		298.15 K	
0.0033	35.27	0.0038	33.61	0.0045	31.68	0.0041	29.65
0.0034	35.22	0.0048	33.51	0.0044	31.73	0.0061	29.28
0.0122	35.15	0.0130	33.49	0.0149	31.52	0.0043	29.73
0.0123	35.29	0.017	33.44	0.0149	31.77	0.0145	29.74
0.0302	35.22	0.0215	33.44	0.0265	31.59	0.0159	29.60
0.0386	35.24	0.0284	33.49	0.038	31.47	0.0285	29.41
0.0472	35.21	0.0305	33.43	0.0485	31.35	0.0388	29.31
0.1331	35.24	0.0372	33.48	0.0583	31.37	0.0488	29.29
0.2506	35.28	0.0397	33.49	0.0691	31.33	0.0677	29.31
0.2583	35.28	0.1023	33.39	0.0803	31.28	0.0797	29.34
0.3914	35.33	0.1118	33.41	0.1496	31.22	0.1402	29.18
0.4024	35.33	0.2167	33.38	0.1609	31.22	0.1518	29.18
0.5333	35.38	0.3418	33.31	0.2317	31.19	0.2336	29.05
0.6857	35.44	0.3531	33.33	0.2424	31.20	0.2483	29.04
0.6975	35.45	0.3642	33.33	0.3241	31.16	0.3580	28.97
1.0486	35.58	0.3798	33.33	0.3355	31.15	0.3721	28.96
1.0640	35.58	0.3947	33.35	0.3862	31.12	0.3861	28.94
		0.6486	33.37	0.3955	31.11	0.4743	28.91
		0.662	33.35	0.5015	31.07	0.4910	28.90
		0.6868	33.35	0.5143	31.06	0.5922	28.85
		0.8915	33.38	0.5892	31.04	0.6067	28.84
		0.9148	33.38	0.5996	31.03	0.6747	28.82
		0.929	33.39	0.6099	31.03	0.8671	28.80
		0.9276	33.39	0.6847	31.01	0.879	28.80
		1.2508	33.44	0.6984	31.01	1.1418	28.77
		1.2655	33.44	0.7865	30.99	1.1613	28.77
				0.9238	30.96		
				0.9386	30.96		
				1.0508	30.94		

ются различные методы экстраполяции экспериментально полученных данных на бесконечное разведение. Выбор того или иного уравнения достаточно субъективен. Для изученной системы Bu_4NI – диметилсульфоксид экспериментальные данные по изменениям энтальпии при растворении во всей области концентраций электролита хорошо описываются уравнением вида:

$$\Delta_{рс}H^m = \Delta_{рс}H^\circ + \nu RT^2\left(\frac{\partial \ln\gamma_\pm}{\partial T}\right)_p + Am, \qquad (3)$$

где для расчета $\partial\ln\gamma_\pm/\partial T$ использовалось уравнение теории Дебая–Хюккеля для γ, A – эмпирический параметр. Данное уравнение было применено для оценки величины $\Delta_{рс}H^\circ$, однако при этом в расчет принимались экспериментальные данные до $m \sim 0.1$. Полученные величины представлены в табл. 2.

Таблица 2. Стандартные изменения энтальпии (кДж/моль) и теплоемкости (Дж/(моль K)) при растворении и сольватации Bu_4NI в диметилсульфоксиде при различных температурах

T, K	$\Delta_{рс}H^\circ$	$\Delta_{рс}C_p^\circ$	$\Delta_{сольв}C_p^\circ$
298.15	29.87 ± 0.14	145	196
313.15	31.81 ± 0.12	130	181
328.15	33.81 ± 0.20	114	165
343.15	35.32 ± 0.14	99	150

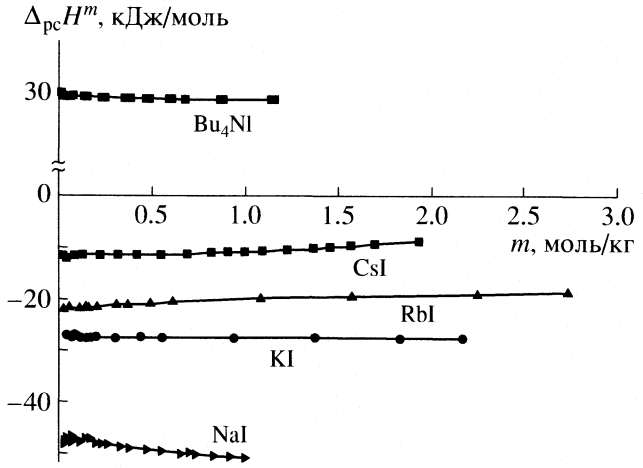


Рис. 2. Концентрационные зависимости интегральной энтальпии растворения CsI, RbI, KI, NaI [25] и Bu_4NI в ДМСО при 298.15 K.

Для получения стандартных изменений теплоемкости при растворении значения $\Delta_{рс}H^\circ$ представлены следующей температурной зависимостью:

$$\Delta_{рс}H^\circ = a_0 + a_1T + a_2T^2, \quad (4)$$

коэффициенты которой равны:

$a_0 = 25.9 \pm 0.6$, $a_1 = 0.17 \pm 0.03$, $a_2 = -0.0005 \pm 0.0003$.

Рассчитанные на основании соотношения

$$\Delta_{рс}C_p^\circ = \partial(\Delta_{рс}H^\circ)/\partial T \quad (5)$$

величины $\Delta_{рс}\overline{C}_p^\circ$ приведены в табл. 2.

Известно, что теплоемкостные характеристики могут обсуждаться либо с позиций парциальной мольной теплоемкости иона $\overline{C}_p^\circ$, либо как изменение теплоемкости в процессе сольватации $\Delta_{сольв}C_p^\circ$. В первую величину большой вклад вносит собственная теплоемкость иона, поэтому обсуждать ее правомерно в ряду растворителей, величина $\Delta_{сольв}C_p^\circ$ в большей степени отражает влияние температуры на взаимодействие ион – растворитель [27].

Используя величину изменения теплоемкости при образовании кристаллической решетки Bu_4NI, равную 51 ± 12 (Дж/(моль K) [28], рассчитаны стандартные изменения теплоемкости при сольватации Bu_4NI в ДМСО:

$$\Delta_{сольв}C_p^\circ = \Delta_{рс}C_p^\circ + \Delta_{реш}C_p^\circ. \quad (6)$$

Значения $\Delta_{сольв}C_p^\circ$ Bu_4NI в ДМСО (табл. 2) положительны и с увеличением температуры уменьшаются. Подобный характер зависимостей наблюдается как для солей щелочных металлов, так и для солей тетраалкиламмония в растворителях различной природы [27].

Величина предельной парциальной мольной теплоемкости Bu_4N^+ рассчитана на основе соотношения

$$\overline{C}_p^\circ = \Delta_{рс}C_p^\circ + C_{p_{кр}}^\circ \quad (7)$$

и известного значения $\overline{C}_p^\circ(I^-)$ в ДМСО (114 Дж/(моль K)) [29]. Теплоемкость кристаллического Bu_4NI ($C_{p_{кр}}^\circ$ = 494 Дж/(моль K)) получена нами на дифференциальном сканирующем калориметре с точностью 2%. Таким образом, значение $\overline{C}_p^\circ(Bu_4N^+)$ = = 525 Дж/(моль K). В табл. 3 проведено сравнение этой величины с аналогичными значениями в других растворителях, а также приведены литературные данные для $\overline{C}_p^\circ(I^-)$ при 298.15 K.

Как видно из табл. 3, во всех рассмотренных органических растворителях значения $\overline{C}_p^\circ(Bu_4N^+)$ положительны и имеют примерно один и тот же порядок величины. В воде $\overline{C}_p^\circ(Bu_4N^+)$ значительно больше, что вызвано гидрофобными эффектами. Необходимо отметить, что значения $\overline{C}_p^\circ(I^-)$ в протонных растворителях отрицательны, как и в воде, а в апротонных – положительны. Это, прежде всего, может быть связано со способностью анионов образовывать водородные связи с молекулами протонных растворителей. Тот факт, что температурный коэффициент энтальпии ($\Delta\overline{C}_p^\circ$) для приведенных катиона и аниона имеет различный знак в протонных растворителях, может приводить к экстремальной температурной зависи-

Таблица 3. Предельные парциальные мольные теплоемкости ионов Bu_4N^+ и I^- (Дж/(моль K)) в различных растворителях при 298.15 K [29]

Ион	H_2O	MeOH	EtOH	PrOH	PC	DMSO	AN	MFA	DMFA
Bu_4N^+	1268 (1271)	557 (561)	589	577	496	525*	513	–	517
I^-	−50 (−59)	−56 (−63)	−93	−123	41	114	29	37	58

Примечание. В скобках приведены данные из [30]. Звездочкой отмечено полученное нами значение. Растворители: H_2O – вода, MeOH – метанол, EtOH – этанол, PrOH – пропанол, PC – пропиленкарбонат, DMSO – диметилсульфоксид, AN – ацетонитрил, MFA – N-метилформамид, DMFA – N,N-диметилформамид.

Таблица 4. Экспериментальные значения динамической вязкости (мПа с) и плотности (г/см^3) системы Bu_4NI–ДМСО при различных концентрациях и температурах

m, моль/кг	η	d	η	d	η	d
	298.15 K		313.15 K		328.15 K	
0	1.97	1.0956	1.48	1.0805	1.16	1.0705
0.0521	2.08	1.0972	1.55	1.0819	1.21	1.0721
0.0985	2.18	1.0983	1.61	1.0832	1.25	1.0733
0.2299	2.44	1.1015	1.79	1.0865	1.37	1.0768
0.3062	2.62	1.1031	1.88	1.0884	1.45	1.0786
0.4910	3.09	1.1068	2.19	1.0923	1.66	1.0828
0.6779	3.66	1.1102	2.54	1.0959	1.89	1.0865
1.1096	5.38	1.1168	3.88	1.1027	2.53	1.0938

Таблица 5. Литературные данные по коэффициентам A, B, рассчитанные величины коэффициентов D, E уравнения Джонса–Дола и дисперсия адекватности при различных температурах

T, K	A	B	D	E	$S_{ад}$
298.15	0.004231	0.886	−0.61 ± 0.30	1.8 ± 0.4	0.041
313.15	0.004521	0.839	−0.89 ± 0.10	1.8 ± 0.1	0.013
328.15	0.004175	0.791	−0.79 ± 0.05	1.5 ± 0.1	0.006

мости энтальпии растворения (сольватации) электролита. Это наблюдалось для растворов Bu_4NI в спиртах [28, 31, 32]. В апротонных растворителях экстремальную зависимость энтальпийных характеристик электролитов ожидать не приходится. Это подтверждено в [19] при изучении термодинамических характеристик ионов в ацетонитриле в широком температурном интервале. В табл. 4 приведены значения динамической вязкости и плотности растворов Bu_4NI в ДМСО при различных температурах.

Для описания концентрационной зависимости вязкости растворов электролитов нами использовано уравнение типа Джонса–Дола [33] с введением дополнительных множителей:

$$\eta_{отн} = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^{3/2} + Ec^2, \qquad (8)$$

где A – коэффициент, характеризующий межионные взаимодействия, B – коэффициент, характеризующий взаимодействия ионов с растворителем (A, B рассчитаны теоретически в [34]), D, E – эмпирические коэффициенты. Используя литературные данные по коэффициентам A и B [34], получены значения коэффициентов D, E, которые приведены в табл. 5.

В настоящей работе определена вязкость растворов при таких концентрациях, при которых существенное влияние оказывают не только взаимодействия ион – молекула растворителя, но и ион – ионные взаимодействия, процессы ассоциации, изменение координационного числа при увеличении концентрации раствора и т.д., которые отражены в величинах эмпирических коэффициентов D и E.

Значения коэффициента D уравнения Джонса–Дола отрицательны, а коэффициента E – положительны. Таким образом, наблюдается частичная компенсация вкладов в величину $\eta_{отн}$ от последних слагаемых уравнения (8), что, в целом, не противоречит результатам, полученным из калориметрических данных.

На основании уравнения Эйринга:

$$\eta = \frac{hN_A}{\chi V} e^{\Delta G_\eta^{\#}/RT} \qquad (9)$$

рассчитаны значения энергии активации вязкого течения при всех изученных концентрациях. Данные представлены в табл. 6.

Возрастание $\Delta G_\eta^{\#}$ связано как с увеличением энергетических затрат на образование полости в растворе (поскольку плотность растет с увеличе-

Таблица 6. Энергия активации вязкого течения системы Bu_4NI–ДМСО

m, моль/кг	$\Delta G_\eta^\#$, кДж/моль
0	14.2 ± 0.4
0.0521	14.6 ± 0.4
0.0985	15.1 ± 0.4
0.2299	15.6 ± 0.4
0.3062	16.1 ± 0.7
0.4910	16.9 ± 0.5
0.6779	18.0 ± 0.5
1.1096	20.5 ± 0.7

нием концентрации, табл. 4), так и с ростом вклада от электростатических взаимодействий ион–ион и ион–растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debye P., Huckel E.* // Phys. Z. 1923. V. 24. № 1. P. 185.
2. *Pitzer K.S.* Guillermo Moyorga. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 2300.
3. *Sheng W., Kalogerakis N., Bishnoi P.R.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 5403.
4. *Wie D., Blum L.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 10. P. 4217.
5. *Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 1.
6. *Falkenhagen H.* Theorie der Electrolute. Leipzig: S. Hirred Verlad, 1971. 558 c.
7. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 646 с.
8. *Fridman H.L., Krishnan P.V.* Thermodynamics of Ionic Hydratationin Water. Comprehensive Treatise. N.Y.: Plenum Press, 1973. P. 1.
9. Water and Aqueous Solutions. Structure, Thermodynamics and Transport Processes // Ed. by R.A. Horne N.Y.: Wiley-Interscience, 1972. 508 p.
10. *Kunz W., Barthel J., Klein L., Cartailler T., Turq P., Reindl B.* // J. Solut. Chem. 1991. V. 20. P. 875.
11. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
12. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 273 с.
13. *Criss C.M.* Thermodynamic Measurements. Physical Chemistry of Organic Solvent Systems. London; N.Y.: Plenum Press, 1974. P. 23.
14. *Barthel J., Klein L., Calmettes P., Kunz W., Turq P.* // J. Solut. Chem. 1994. V. 23. P. 955.
15. *Карпенко Г.В., Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 3. С. 413.
16. *Мищенко К.П., Субботина В.В., Крумгальз Б.С.* // ТЭХ. 1969. Т. 5. № 2. С. 268.
17. *Мищенко К.П., Соколов В.В.* // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. № 6. С. 819.
18. *Мищенко К.П., Тунгусов В.П.* // ТЭХ. 1965. Т. 1. № 1. С. 55.
19. *Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Колкер А.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1196.
20. *Кинчин А.Н., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 782.
21. *Колкер А.М., Крестов Г.А., Зайцев А.Л., Соловьев С.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 3. С. 314.
22. *Крестов Г.А., Колкер А.М., Ватагин В.С., Кинчин А.Н.* // Докл. АН СССР. Физ. химия. 1983. Т. 268. № 5. С. 1150.
23. *Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 194.
24. *Лебедева Е.Ю., Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // Деп. ВИНИТИ. 1998. № 2053–В98. 8 с.
25. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
26. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова, В.И. Виноградова, Ю.М. Кесслера и др. М.: Наука, 1986. 264 с.
27. *Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2154.
28. *Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N.* // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. № 10. P. 975.
29. *Marcus Y., Hefter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 5. P. 757.
30. *French R.H., Criss C.M.* // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 9. P. 625.
31. *Kinchin A.N., Safonova L.P., Kolker A.M.* // Ibid. 1994. V. 23. № 3. P. 379.
32. *Зайцев А.А., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2693.
33. *Jones G., Dole M.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 2950.
34. *Donald H., Jenkins B., Marcus Y.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2695.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 863–869

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.194:541.8

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

© 2008 г. Н. А. Мельниченко, А. М. Колтунов, А. С. Выскребенцев, А. В. Бажанов

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

E-mail: melnich@geo.dvgu.ru

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Представлены температурные зависимости растворимости кислорода в дистиллированной и морской воде в интервале 0–90°С на основе измерений скорости протонной спин-решеточной релаксации в дегазированных и недегазированных пробах. Показана возможность аппроксимации температурной зависимости растворимости O_2 функцией в виде суммы экспонент не только по данным релаксационных измерений, но и на основе литературных данных. Установлено, что температурная зависимость растворимости O_2 в дистиллированной воде может быть представлена суммой двух экспонент с преобладанием в низкотемпературном интервале первой составляющей. Показано, что в морской воде наилучшую аппроксимацию дает функция в виде суммы трех экспонент. Отмечено, что относительные вклады второй и третьей составляющей примерно одинаковы. По результатам изучения температурной зависимости растворимости O_2 сделан вывод, что основным механизмом растворения кислорода в воде является заполнение пустот льдоподобных образований.

Вопросам, связанным с изучением растворимости кислорода в воде и водных растворах электролитов, посвящено достаточно большое количество работ, рассмотренных в обзорах [1–4] и статьях, например [5–14]. Большой интерес к ним обусловлен значительной ролью кислорода в химических, биохимических, электрохимических и других многочисленных процессах в водных средах.

Данные по растворимости O_2 в литературе представлены преимущественно для температурного диапазона 0–45°С, однако кривые температурной зависимости растворимости кислорода в этом интервале температур у разных авторов различаются между собой. Есть еще одна причина, из-за которой возникла необходимость нового исследования растворимости кислорода, – это неудобство, вызванное разными способами выражения концентрации кислорода (c), и связанные с этим пересчеты единиц измерения. Несмотря на то, что в естественных условиях температуры выше 40°С не характерны для морской воды (МВ), измерения концентрации кислорода при повышенных температурах необходимы как для понимания механизма растворения, так и для уточнения характера температурных зависимостей.

Нами проведены исследования в расширенном температурном интервале. При экспериментальном изучении растворимости кислорода приходится, во-первых, обязательно поддерживать равновесные условия, соответствующие равенству парциальных давлений O_2 в воде и в воздухе, во-вторых, из-за медленной скорости кислородного обмена через границу раздела вода–воздух подолгу выдерживать пробы воды в прямом контакте с атмосферным воздухом. Выполнение этих условий затрудняется при экспериментах вблизи температур замерзания и кипения.

Температурные зависимости растворимости O_2 в дистиллированной воде (ДВ) и МВ в литературе представлены функциями полиномиального вида. Вызывает удивление и требует специального обсуждения усиление различий в значениях c с ростом температуры даже в экспериментах, отличающихся высокой точностью. Кроме того, низкотемпературный и высокотемпературный участки температурной зависимости имеют не только разные параметры, но и разное число степенных слагаемых полиномов. Попытки вычислить содержание O_2 в ДВ при температурах выше 40°С по соотношениям, приведенным в [6, 7], приводили к увеличению концентрации кислорода в воде с ростом температуры, что вряд ли соответствует действительности. Невозможность установления вида температурной зависимости из теоретических соображений связана с несовершенством существующих теорий растворимости O_2 в воде и ее растворах.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения температурных зависимостей растворимости O_2 в ДВ и МВ в диапазоне от 0 до 100°С, полученные с использованием метода импульсного ЯМР на протонах на основе результатов измерений T_1 (времени релаксации) для дегазированных и недегазированных проб воды. Погрешность определения c составляла ~2%. Несмотря на то, что погрешность метода им-

пульсного ЯМР в 2 раза превышает погрешность стандартного метода Винклера и больше предельно достижимой (≤0.1%) [8–12], у этого метода есть одно преимущество – нет необходимости калибровать прибор и отбирать пробы для анализа. Однако надежность его результатов зависит от достоверности значений коэффициентов самодиффузии молекул воды (D) при различных температурах. Следует отметить, что в литературе часто приводятся завышенные оценки точности используемых методов определения концентрации O_2. Например, в [8] сообщается о 0.1%-ной погрешности масс-спектрометрического метода (хотя прибор был прокалиброван с использованием стандартного усовершенствованного метода Винклера с той же погрешностью, а сам метод фактически является относительным). Такая оценка результирующей погрешности вряд ли правомерна, так как погрешность калибруемого прибора или метода, как правило, больше, чем эталонного из-за наличия систематических и случайных составляющих погрешности, которые невозможно исключить полностью.

Нами исследована возможность представления температурной зависимости растворимости O_2 функцией в виде суммы экспонент с различным количеством слагаемых, которую в общем виде можно записать следующим образом:

$$c = \sum_i A_i \exp(B_i/T). \qquad (1)$$

Подобное функциональное представление имеет более строгую физическую интерпретацию, учитывающую особенности структуры воды и ее растворов, по сравнению с функциями полиномиального вида, которыми можно заменить любую зависимость. Возможная систематическая погрешность, связанная с погрешностью определения D, в этом случае не окажет существенного влияния на общий вид температурной зависимости. Относительно невысокую точность определения концентрации O_2 с использованием метода ЯМР в соответствии с теорией планирования измерительных экспериментов можно частично компенсировать статистической обработкой равномерных по интервалу изменения температуры наблюдений при увеличении диапазона измерений.

Цель настоящей работы состоит в установлении температурной зависимости растворимости O_2 в ДВ и МВ основе данных релаксационных измерений в расширенных температурных пределах и сравнении с данными из литературных источников, а также в выявлении связи этой зависимости со структурой воды и характеристиками гидратации ионов.

Определение концентрации O_2 релаксационным методом основано на использовании линейной зависимости между измеряемой скоростью релаксации и концентрацией парамагнитного кислорода, который находится в $^3\Sigma$-состоянии. Уравнение, устанавливающее связь измеряемой разницы скоростей релаксации в дегазированных и недегазированных пробах воды с другими параметрами, может быть представлено следующим образом:

$$1/T_1 - 1/T_{10} = K_{\text{рэ}} N =$$

$$= \frac{16\pi N \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{45dD}\left\{1 - \frac{7}{24}\left(\frac{\omega_S d^2}{D}\right)^{1/2}\right\}, \qquad (2)$$

где T_1 – измеряемое время релаксации, T_{10} – время релаксации воды, не содержащей кислорода, N – количество молекул кислорода в объеме пробы воды, $K_{\text{рэ}}$ – коэффициент релаксационной эффективности. Остальные обозначения приведены в [15]. Единственный параметр в этом уравнении, который определен с меньшей по сравнению с другими константами точностью и который зависит от температуры, является коэффициент диффузии D, в качестве которого можно использовать усредненные значения коэффициентов самодиффузии из различных литературных источников, например [16, 17] и др.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения T_1 проводились на собранном Н.А. Мельниченко ЯМР-спектрометре с протонной стабилизацией резонансных условий, описанном в [18], на частоте 13.509 Гц с усовершенствованным нулевым методом измерений, не требующим высокой стабильности и линейности характеристики усилителя сигналов ядерной индукции, и без накопления сигналов, поскольку неопределенность в определении момента прохождения через нуль не превышала 0.005 с в ДВ при 25°C в серии из 200 измерений. Погрешность определения составляла ~1% (α = 0.95). Погрешность установки, стабилизации и измерения температуры не превышала 0.1 K с той же доверительной вероятностью. Обоснование высокой точности измерений времени релаксации и температуры, а также различные варианты технической реализации основных узлов спектрометра приведены в [18].

Удаление растворенных газов осуществлялось известным способом: замораживание–вакуумирование–размораживание–прогрев ампулы с многократным повторением цикла и последующим запаиванием ампулы с пробой, что обеспечивало более высокую степень дегазации растворов по сравнению с кипячением раствора. Для исключения влияния колебаний атмосферного давления измерения T_1 в недегазированных пробах производились в запаянных ампулах. Запаивание производилось в местах тонких перетяжек для исключения нагрева пробы пламенем горелки. Соотношение объема пробы (1 мл) к объему воздуха в ампуле

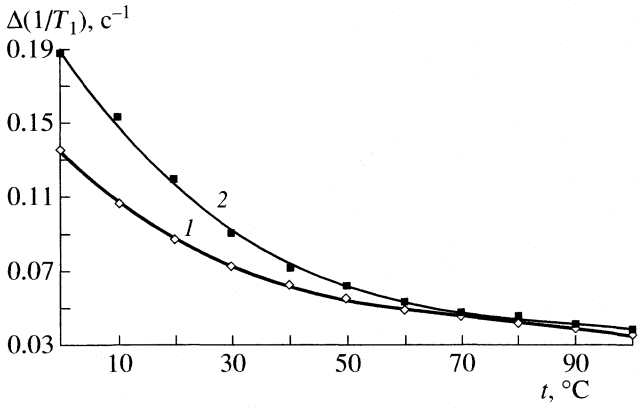


Рис. 1. Температурные зависимости разности скоростей протонной спин-решеточной релаксации для дегазированных и недегазированных проб в ДВ и МВ по данным метода импульсного ЯМР на протонах; $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$; *1* – $a = -0.0000001$, $b = 0.0000347$, $c = -0.0029651$, $d = 0.1342383$, $R^2 = 0.9986174$; *2* – $a = -0.0000002$, $b = 0.0000488$, $c = -0.0045564$, $d = 0.1898628$, $R^2 = 0.9983473$.

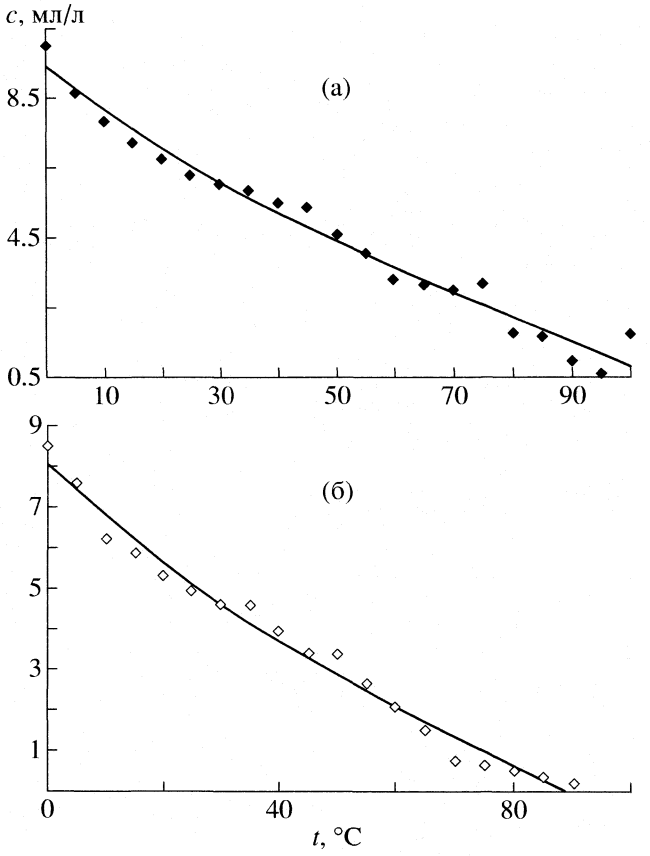


Рис. 2. Температурные зависимости растворимости кислорода в ДВ (а) и МВ (б) по релаксационным данным в диапазоне от 0 до 100°C с аппроксимацией полиномиальной зависимостью; а – $a = -0.000003182$, $b = 0.000772893$, $c = -0.131486047$, $d = 9.399598909$; б – $a = -0.00000288$, $b = 0.00074387$, $c = -0.13455643$, $d = 8.05150437$.

составляло ~1:10, что было достаточно для обеспечения равенства парциальных давлений O_2 в воде и в воздухе. Результаты измерений T_1 в запаянных ампулах и после 3.5-часовой выдержки проб в контакте с атмосферным воздухом при температуре 5–40°C и давлении, близком к нормальному, практически совпадали. Запаянные ампулы позволяли проводить многократные эксперименты. При температурах выше 45°C измерения проводились в открытых ампулах для уменьшения влияния давления пара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости разностей скоростей протонной спин-решеточной релаксации для дегазированных и недегазированных проб МВ с соленостью 35‰ от 0 до 100°C, а на рис. 2 – соответствующие им концентрации O_2, вычисленные по соотношению (1) с использованием наиболее точных значений D [17]. Различие значений концентрации O_2, определенных по коэффициентам диффузии при крайних температурах, не превышало 2%. На рис. 3 приведены аналогичные кривые для диапазона 0–45°C, в том числе и взятые из литературы. С целью демонстрации различий аппроксимированных значений c из литературных источников и полученных по релаксационным измерениям на область температур вблизи 100°C приведены на рис. 4.

Результаты определений c хорошо согласуются между собой для диапазона 0–45°C и значительно расходятся при более высоких температурах. Особенно следует отметить, что углы наклона кривых температурных зависимостей растворимости O_2, даже в узких температурных пределах, заметно различаются. Эксперименты в запаянных ампулах и в открытых пробирках выше 45° были практически не различимы, что видно из рис. 3 и 4. Маловероятное увеличение растворимости O_2 с ростом температуры для кривых, построенных по эмпирическим соотношениям [6, 7], определяется количеством членов степенного ряда и значимых цифр после запятой в константах при их определении. Эти числа определяют положение экстремума на соответствующих кривых.

Нами исследована возможность аппроксимации температурной зависимости c для ДВ и МВ функцией (1) с количеством слагаемых от 2 до 4. Непосредственное определение параметров этой зависимости по методу наименьших квадратов с более чем одним слагаемым сопряжено с рядом трудностей [19, 20]. Поэтому для нахождения параметров исходной зависимости от температуры использовался метод наименьших квадратов Прони [21] или, как его чаще называют, обобщенный метод Прони. Преимуществом этого метода является быстрота нахождения параметров, так как

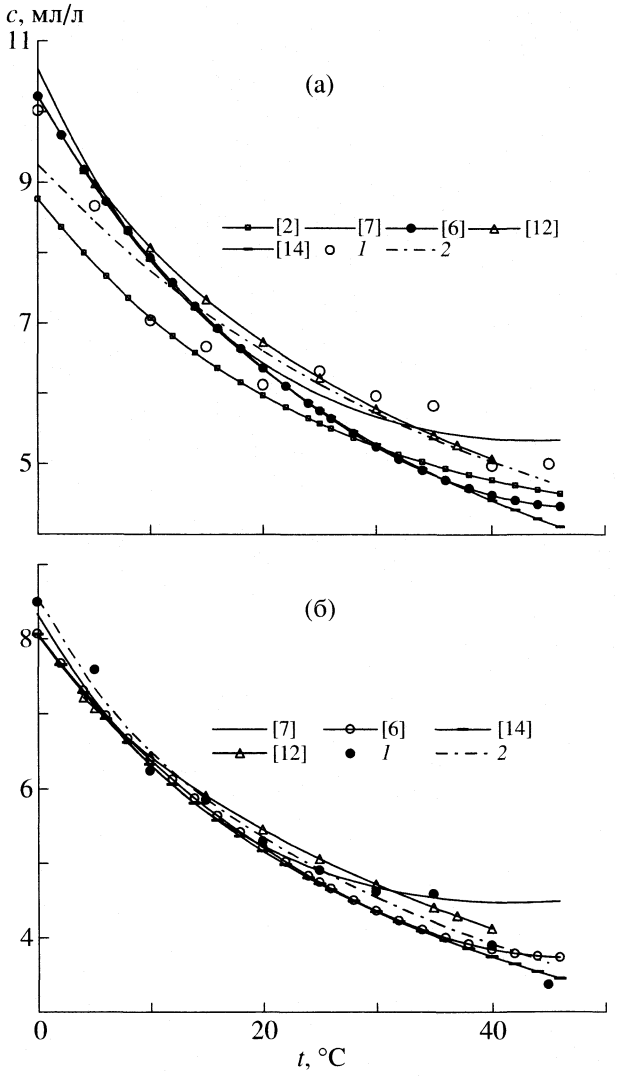


Рис. 3. Температурные зависимости растворимости кислорода в ДВ при 0–45°С по данным релаксационного метода и из литературных источников; *1* – релаксационные измерения, *2* – кривая с аппроксимацией: а – в виде суммы двух экспонент и б – функцией (1).

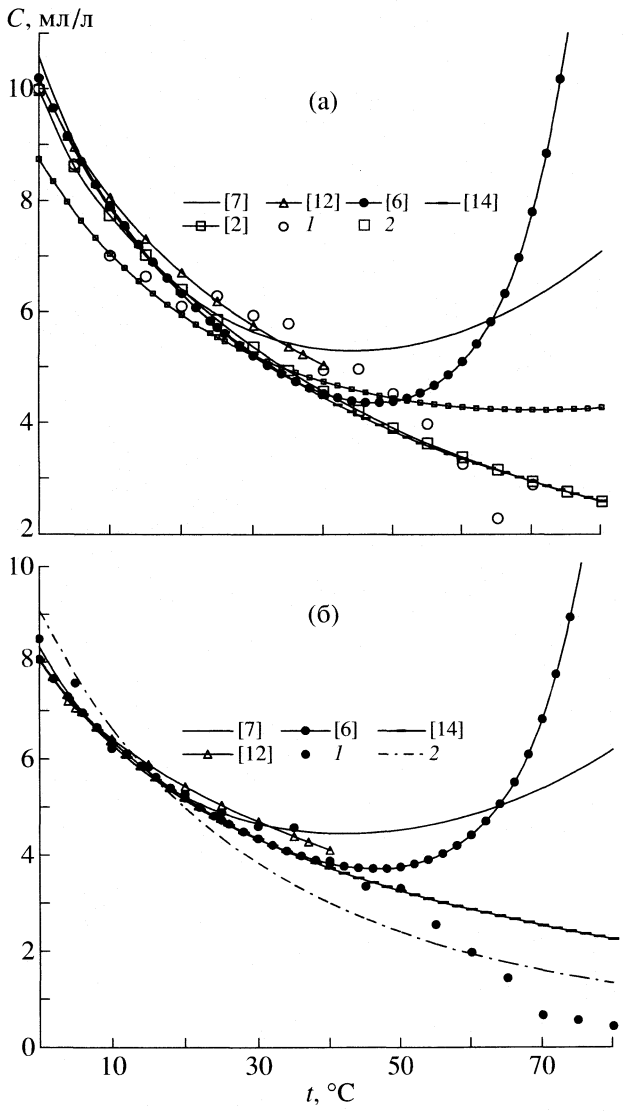


Рис. 4. Температурные зависимости растворимости кислорода в ДВ (а) и МВ с соленостью 35‰ (б) при 0–80°С по данным релаксационного метода и из литературных источников; *1* – релаксационные измере ния, *2* – кривая с аппроксимацией функцией (1) с двумя (а) и тремя (б) слагаемыми.

вместо определения глобального минимума нелинейной зависимости процедура нахождения параметров при заданном числе экспонент сводится к двум линейным процедурам наименьших квадратов и задаче определения корней полинома.

В табл. 1 приведены параметры функции (1) для ДВ при различных температурах и соответствующие статистические критерии в общепринятых обозначениях, а в табл. 2 результаты аналогичных вычислений для МВ. В табл. 3 показаны результаты обработки данных из литературных источников для диапазона 0–45°С. Дополнительный набор статистических характеристик, таких как статистика Дарбина–Уотсона (DW) и др., приведен потому, что величина среднеквадратического отклонения (S) не всегда может однозначно свидетельствовать в пользу правильности выбора типа аппроксимирующей зависимости. Для иллюстрации этого в табл. 1 помещены и параметры двухэкспоненциальной зависимости (столбец, помеченный звездочкой), соответствующие результатам обработки по сглаженным полиномиальной зависимостью значениям c.

Как видно из данных, представленных в табл. 1–3, в ДВ наилучшую сходимость по совокупности статистических критериев независимо от ширины температурного интервала имеет функция (1) с двумя слагаемыми (выбрана для релаксационных измерений и в работах [3, 12]).

Таблица 1. Параметры функции (1) для ДВ по данным релаксационных измерений для различных температурных интервалов

Параметр	0–45°C			0–70°C	0–80°C		0–95°C	
	Количество слагаемых в (1)							
	2	2*	3	2	1	2	3	2
	Коэффициенты							
A_1	1.331	0.0146	3.326×10^{-14}	5.98×10^{-48}	0.02769	1.021×10^{-48}	0.00062	5.188×10^{-75}
B_1	2.033×10^{-6}	1705.66	8790.006	28426.91	1600.76	30004.15	1599.14	46237.87
A_2	0.0209	0.0041	0.4278	0.059148		0.0325	0.0129	0.0189
B_2	1621.49	1734.56	567.32	1375.46		1549.93	1606.03	1707.27
A_3			0.425				0.0141	
B_3			573.52				1595.78	
	Статистические критерии							
S	1.972	4.44	0.660	3.5	6.2	6	6.16	9.01
R	0.955	0.98	0.985	0.971	0.964	0.965	0.96	0.967
R^2	0.913	0.96	0.987	0.943	0.929	0.931	0.93	0.928
R_{adj}	0.869	0.96	0.934	0.927	0.924	0.915	0.90	0.914
DW	1.055	0.15	2.005	0.928	0.820	0.803	0.82	0.691

* Параметры двухэкспоненциальной зависимости.

Таблица 2. Параметры функции (1) для МВ с соленостью 35‰ по данным релаксационных измерений для различных температурных интервалов

Параметр	0–45°C				0–90°C	0–100°C
	Количество слагаемых в (1)					
	1	2	3	4	3	3
	Коэффициенты					
A_1	0.019488	0.048063	3.7×10^{-18}	0.000155	0.00266	0.00147
B_1	1652.51	1378.154	10987.55	2869.84	2217.77	2886.65
A_2		1.59×10^{-18}	0.02432	0.347559	1.27×10^{-7}	0.00785
B_2		11213.78	1373.23	270.21	0.07846	1655.73
A_3			0.02455	0.337305	1.29×10^{-7}	4.56×10^{-14}
B_3			1372.90	269.31	0.076842	802.123
A_4				0.342013		
B_4				271.29		
	Статистические критерии					
S	0.56	0.361	0.361	0.43	8.54	11.66
R	0.99	0.992	0.992	0.99	0.96	0.96
R^2	0.98	0.984	0.984	0.98	0.93	0.92
R_{adj}	0.97	0.976	0.964	0.92	0.90	0.89
DW	1.37	2.04	2.035	1.72	0.21	0.17

Для морской воды наилучшую аппроксимацию имеет функция в виде суммы трех экспонент. Аппроксимированные данной функцией значения концентрации кислорода в ДВ и МВ, изображенные штрихпунктирной кривой на рис. 3 и 4, близки к средним значениям, приведенным в работах, посвященных этому вопросу. Важной особенностью полученных данных является то, что

Таблица 3. Параметры функции (1) по данным из литературных источников

Параметр	0–80°C [3] (ДВ)			4–40°C [12] (МВ, S = 36‰)		
	Количество слагаемых в (1)					
	1	2	3	1	2	3
	Коэффициенты					
A_1	0.2385	3.92	1.14×10^{-5}	0.0556	4.18504×10^{-14}	4.13205×10^{-14}
B_1	962.89	1.5×10^{-6}	3.55×10^{3}	1346.35	8239.42	8242.69
A_2		1.1×10^{-6}	1.96		0.08115	0.04555
B_2		3547.18	1.01×10^{-5}		1230.18	1212.65
A_3			1.96			0.035736
B_3			1.01×10^{-5}			1250.06
	Статистические критерии					
S	2.45	0.07	0.07	0.01	0.00004001	0.00004003
R	0.96	0.9988	0.9988	0.999	0.99999829	0.99999829
R^2	0.92	0.9976	0.9976	0.999	0.99999658	0.99999658
R_{adj}	0.92	0.9971	0.9965	0.999	0.99999487	0.99999230
DW	0.204	0.36	0.3644	0.5088	2.1649	2.1645

аппроксимированные значения c в МВ при 0°C близки к соответствующим значениям в ДВ. Однако для короткого и неравномерного ряда по данным [12] отличие между двух и трехэкспоненциальным представлением практически не ощутимо.

Следует обратить внимание на то, что увеличение количества слагаемых до четырех приводит к ухудшению статистических критериев в отличие от полиномиального представления, которое тем точнее, чем больше степень полинома. Подсчет относительных долей слагаемых для функции в виде суммы двух экспонент для ДВ показал, что одна из долей существенна при более низких температурах и быстро затухает с ростом температуры, в то время как вторая составляющая примерно постоянна во всем температурном диапазоне. Для морской воды доля низкотемпературной составляющей (5–10°C) падает до нуля, а доли двух других не изменяются во всем температурном диапазоне от 0 до 90°C.

Все параметры уравнений зависят от ширины температурного интервала, особенно параметр B ($B = E/R$), который в некоторой степени можно отождествить с энергией активации растворимости кислорода, если принять во внимание, что растворимость кислорода зависит от структуры воды, вида и интенсивности молекулярных движений. Важным результатом проведенных расчетов является то, что энергии активации при двух- и трехэкспоненциальных представлениях температурной зависимости существенно различаются. Наибольшее различие наблюдается для ДВ, которое растет с увеличением температурных пределов. Для морской воды оно не превышает двукратного увеличения.

Эти закономерности нетрудно объяснить, если согласиться с тем, что основным механизмом растворения кислорода является заполнение пустот льдоподобных образований в структуре воды. Действительно, при низких температурах, когда преобладает структура воды с более упорядоченной сеткой водородных связей, условия для внедрения молекул O_2 более благоприятные, чем и обусловлено повышенное содержание O_2 в воде [22, 23]. В результате встраивания в сетку водородных связей молекулы O_2 вместе со своим окружением из молекул воды совершают медленные трансляционные прыжки. В результате "энергия активации" растворимости O_2 становится существенно больше, чем энергия активации молекулярных движений во льду (13.4 ккал/моль).

В морской воде при 20–25°C примерно половина молекул воды находится в зонах влияния ионов. Поэтому с уменьшением количества льдоподобных образований понижается и энергия активации. При низких температурах влияние солевого фона проявляется в меньшей степени, поэтому условия для растворимости O_2 в ДВ и МВ примерно одинаковы.

Заметное изменение угла наклона графиков зависимости c от температуры при 50–60° обусловлено, скорее всего, не методическими погрешностями экспериментов из-за необходимости перехода к открытым пробиркам, а особенностями сжимаемости воды, от которой зависит растворимость кислорода и для которой в этом температурном интервале наблюдается минимум [24]. По-видимому, по

этой же причине параметры температурных зависимостей при переходе через эту температурную область сильно меняются.

Таким образом, возможность функционального представления температурной зависимости в виде суммы двух экспонент для дистиллированной воды и трех для морской воды отражает справедливость моделей структуры воды с наличием более сильных и слабых водородных связей и структуры водных растворов электролитов, к которым относится и морская вода, по Фрэнку–Вину. Основным механизмом растворения кислорода является заполнение пустот льдоподобных образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конник Э.И.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097.
2. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 2. P. 219.
3. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 2. P. 163.
4. *Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1217.
5. *Бушуев Ю.Г., Ломыга Н.В., Железняк Н.М.* // Журн. общ. химии. 1994. № 11. С. 1674.
6. *Serwood J.E., Stagniti F., Kokkin M.J., Williams W.D.* // Limnol. Oceanogr. 1991. V. 36. P. 235.
7. *Garcia H.E., Gordon L.I.* // Ibid. 1992. V. 37(6). P. 1307.
8. *Emerson S., Stump S., Wilbur D., Quay P.* // Marine Chemistry. 1999. V. 64. P. 337.
9. *Rasmussen H.N., Rasmussen U.F.* // Analyt. Biochem. 2003. V. 319. P. 105.
10. *Millero F.J., Huang F., Graham B.* // J. Sol. Chem. 2003. V. 32. № 6. P. 473.
11. *Hamme R.S., Emerson S.E.* // Deep-Sea Res. 2004. V. 51. № 11. P. 1517.
12. *Gnaiger E.* // Mitochondrial Physiology Network. 2001–2006, V. 6. № 3. P. 1.
13. *Weiss R.F.* // Deep-Sea Res. 1970. V. 17. P. 721.
14. *Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E.* // J. Chem.Thermodynam. 2000. № 9. P. 1145.
15. *Parker D.S., Harmon J.* // J. Chem. Phys. Letters. 1974. V. 25. № 4. P. 505.
16. *Зацепина Г.Н.* Структура и свойства воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.
17. *Hidman J.S., Svirmickas A., Wood M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1517.
18. *Мельниченко Н.А.* Ядерная магнитная релаксация в морской воде и водных растворах электролитов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2002. 189 с.
19. *Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 844.
20. *Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 3. С. 446.
21. *Householder A.S.* On Prony's Method of Fitting Exponential Decay Curves and Multiple-Hit Survival Curves. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-455, Oak Ridge. Tenn. February. 1950.
22. *Борина А.Ф., Самойлов О.Я.* // Журн. структур. химии.1974. Т. 15. № 3. С. 395.
23. *Абросимов В.К., Ефремова Л.С., Иванов Е.В., Панкратов Ю.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 854.
24. *Chen S.H., Teixeira J.* // Adv. Chem. Phys. 1986. V. 5. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 870–874

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ C_{70} В РЯДУ *н*-АЛКАНОЛОВ-1 (C_1–C_{11}) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–80°C

© 2008 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков**, О. В. Арапов**, В. А. Кескинов**, А. К. Пяртман**, М. С. Гутенев**, О. В. Проскурина***, М. Ю. Матузенко***

*Санкт-Петербургский государственный университет

**ЗАО "Инновации Ленинградских институтов и предприятий", Санкт-Петербург

***Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: Semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.05.2007 г.

Изучена изотермическая (при 20°C) растворимость фуллерена C_{70} в гомологическом ряду неразветвленных предельных спиртов (C_1–C_{11}), а также политермическая растворимость (в интервале температур 20–80°C) фуллерена C_{70} в гомологическом ряду неразветвленных предельных спиртов (C_4–C_{11}); приведены и охарактеризованы соответствующие диаграммы растворимости.

Данная статья является продолжением цикла работ, начатых нами в статье [1], и посвящена изучению растворимости индивидуального легкого фуллерена C_{70} в гомологическом ряду предельных неразветвленных спиртов.

Неоднократно отмечалось, что изучение растворимости фуллеренов играет первостепенную роль в развитии способов кристаллизационного и экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи или фуллереновой смеси, разработке методов хроматографического и предхроматографического разделения фуллереновой смеси, а также для изучения химических реакций с участием фуллеренов [1–4].

Следует выделить явную недостаточность литературных данных о растворимости C_{70} (растворимость изучена приблизительно в 20 растворителях, в то время как для C_{60} имеются данные более чем для 150 растворителей), связанную, по-видимому, с относительно малой доступностью последнего [2]. Обращает на себя внимание факт практически полного отсутствия литературных данных о взаимной растворимости обоих фуллеренов в одном растворителе либо индивидуальных фуллеренов в смешанных растворителях, а также принципиальное отсутствие данных о систематическом изучении изотермической и политермической растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60}, C_{70}) и промышленных фуллереновых смесей различного состава в гомологических рядах различных классов соединений.

Наиболее приоритетными и значимыми данными для разработки методов хроматографического и предхроматографического разделения, основанных на сорбционных, экстракционных равновесиях или равновесиях растворимости, являются данные о растворимости в тройных системах типа C_{60}–C_{70} – растворитель. Единственными исключениями являются работы [1, 5–7]. В [6] изучена растворимость в тройной системе C_{60}–C_{70} – *о*-ксилол при 20, 25, 80°C, построена фазовая диаграмма тройной системы, а также обсуждена перспективность данной системы в ключе разработки методов грубого предхроматографического разделения промышленной фуллереновой смеси. Следует остановиться на результатах работы [5], в которой изучена растворимость индивидуального фуллерена C_{60} и фуллереновой смеси (60% C_{60}, 39% C_{70}, 1% C_{76-90}) в гомологическом ряду предельных неразветвленных карбоновых кислот, а также растворимость C_{60} и фуллереновой смеси, обогащенной высшими фуллеренами (C_{60} – 38.8%, C_{70} – 33.0%, C_{76-78} – 5.6%, C_{84} – 8.6%, C_{90} – 2.6%, C_{96} – 3.3%) в промышленной смеси высших изомерных карбоновых кислот (ВИКК) состава C_7–C_9 [1]. Результаты данных исследований показывают, что жидкие растворы легких фуллеренов в индивидуальных карбоновых кислотах и промышленной смеси карбоновых кислот преимущественно обогащены C_{70} по сравнению с равновесными твердыми растворами легких фуллеренов (коэффициенты распределения C_{60} и C_{70} между жидкими и твердыми растворами в некоторых случаях различаются в 3 и более раз), что открывает возможности для предхроматографического рекристаллизационного разделения легких фуллеренов на основе равновесий типа твердая фаза – жидкость.

Следует отметить, что явление большей растворимости C_{70}, вероятно, обусловлено его большей поляризуемостью (8.0×10^{-23} см^3) по сравне-

нию с C_{60} (6.4×10^{-23} см^3) [8] вследствие менее симметричной структуры, а также имеющими место в тройных системах фазовыми эффектами всаливания (последнее экспериментально доказано для системы C_{60}–C_{70} – *о*-ксилол). В работе [5] отмечена немонотонная температурная зависимость растворимости индивидуального фуллерена C_{60}, а также компонентов твердого раствора замещения, связанная с образованием в твердой фазе моносольватированного C_{60} (в случае бинарных систем C_{60}–карбоновая кислота) и моносольватов твердых растворов замещения $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot C_nH_{2n+1}COOH$ (в случае тройных систем C_{60}–C_{70}–карбоновая кислота). К настоящему времени изучено довольно большое число бинарных систем типа C_{60}–растворитель, в которых реализуется подобного рода зависимость (C_{60}–толуол, C_{60}–бензол, C_{60}–CS_2, C_{60}–1,2-ксилол, C_{60}–1,2-дихлорбензол, C_{60}–тетралин, C_{60}–1,3-дифенилацетон, C_{60}–*н*-алкановые карбоновые кислоты), однако, в случае C_{70} данный набор ограничивается лишь несколькими системами (C_{70}–1,2-ксилол, C_{70}–1,2-дихлорбензол, C_{70}–бромбензол, C_{60}–толуол, C_{70}–тетралин) [2, 9–13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовался фуллерен C_{70} чистотой 99.5 мас. % с основной определяемой примесью C_{60} в C_{70} – ~0.5 мас. %, производства ЗАО "ИЛИП" (Санкт-Петербург), о-ксилол ("ч.д.а."), а также гомологический ряд (C_1–C_{11}) насыщенных, неразветвленных спиртов марки "х.ч." с концевыми гидроксильными группами – *н*-алканолов-1.

В данной работе экспериментальное изучение изотермической и политермической растворимости индивидуального фуллерена (C_{70}) в ряду спиртов в диапазоне температур 20°–80°C проводилось методом изотермического насыщения. Первоначально были приготовлены растворы C_{70} в каждом спирте из ряда метиловый спирт – ундециловый спирт (во всех случаях был взят многократный избыток фуллеренов – 20 мг C_{70} на 20 мл *н*-алканола). Затем растворы подвергались насыщению при заданной температуре (20–80°C) в термостатирующем шейкере (точность термостатирования ±0.05°C) в течение 8–10 ч при каждой температуре. Столь длительное время эксперимента объясняется длительным временем установления равновесия в рассматриваемых системах (*н*-алканол–C_{70}). Для анализа растворы отделяли от твердой фазы на фильтре Шотта (пористость 12).

Определение концентраций после каждого этапа насыщения индивидуальным фуллереном C_{70} проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD M-32 при длинах волн λ = 335.5 и 472.0 нм. Для осуществления анализа отбирались аликвоты растворов C_{70}, а также фуллереновой смеси в *н*-алканолах и разбавлялись *о*-ксилолом, во всех случаях в качестве раствора сравнения выступал раствор соответствующего спирта в *о*-ксилоле того же разбавления, что и анализируемые пробы. Подобная методика анализа продиктована значительными сложностями в извлечении фуллеренов из высококипящих жидких фаз (в диапазоне температур 120–250°C при 1 атм.).

Расчет концентрации C_{70} в насыщенном растворе проводили на основании эмпирической зависимости, полученной для растворов фуллеренов в *о*-ксилоле [14]:

$$c_{C_{70}} = 42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \qquad (1)$$

где D_{335}, D_{472} – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см, $c_{C_{70}}$ – концентрации фуллерена C_{70} (мг/л). Здесь и далее при анализе мы пренебрегали незначительной примесью так называемых высших фуллеренов (<0.03 мас. %), а также индивидуальным фуллереном C_{60} (~0.5 мас. %).

Данные по содержанию растворителя в кристаллосольватах получены следующим образом: свежевыпавшую из соответствующего раствора спирта твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали при температуре 20°C в течение 30 мин, после чего полученную твердую фазу взвешивали. После этого твердая фаза многократно промывалась в аппарате Сокслета этиловым спиртом (при 78°C, 1 атм.) и просушивалась в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при температуре 200°C в течение 1 ч, а затем повторно взвешивалась. По изменению массы твердой фазы определялось содержание растворителя в исходном кристаллосольвате (или твердом растворе фуллеренов на его основе).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 для примера изображены электронные спектры поглощения индивидуального фуллерена C_{70} в некоторых *н*-алканолах. Следует отметить, что на представленных спектрах не проявляются сольватохромные эффекты (не наблюдается резкого изменения оптического спектра при незначительном изменении концентрации раствора или состава растворителя), имеющие место в случае использования в качестве растворителя некоторых двухкомпонентных смесей (например, ацетонитрил–толуол) и характеризующие тенденцию к образованию фуллереновых кластеров [15–18]. Таким образом, имеет место полная аналогия последних с соответствующими спектрами в ряду ароматических растворителей (*о*-ксилол, бензол, толуол, *о*-дихлорбензол). Поэтому применение эмпирической формулы (1) в данном случае оправдано. Подобная устойчивость спектра поглощения фуллеренов при λ = 335 нм к смене рас-

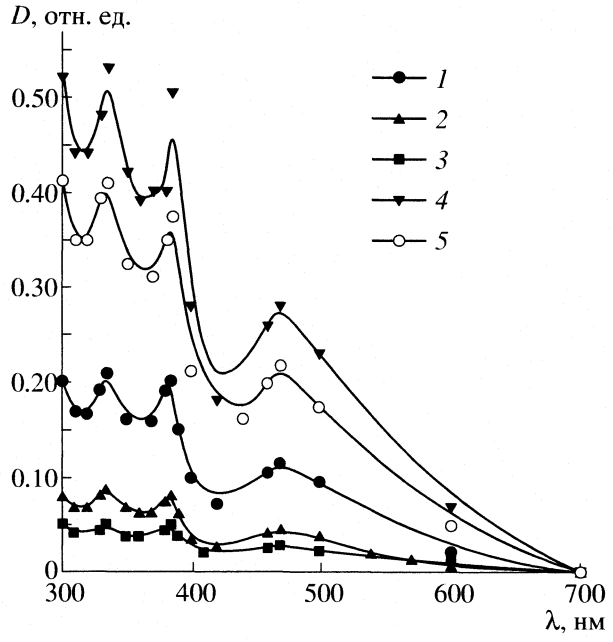


Рис. 1. Оптические спектры растворов C_{70} в *н*-алканолах-1 ($C_nH_{2n+1}OH$): *1* – гексанол (126), *2* – гептанол (47.6), *3* – октанол (27.0), *4* – деканол (310), *5* – ундеканол (229 мг/л). Разбавление *о*-ксилолом 1:25, раствор сравнения – соответствующий спирт в *о*-ксилоле того же разбавления; *D* – оптическая плотность, λ – длина волны.

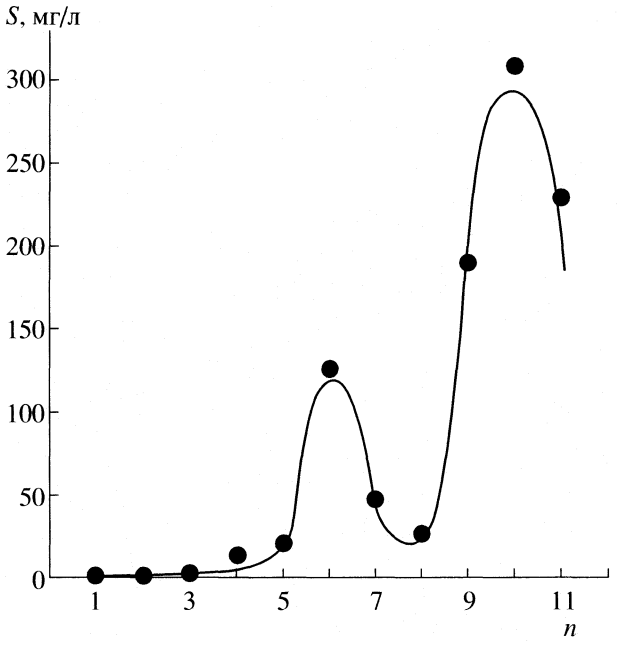


Рис. 2. Изотерма растворимости C_{70} в ряду *н*-алкановых спиртов C_1–C_{11} при 20°C; *S* – растворимость, *n* – число атомов углерода в спирте $C_nH_{2n+1}OH$.

творителя наблюдается только в области сравнительно разбавленных растворов – D_{335}(1 см) < 0.3, напротив, для λ = 472 нм допустимы значительно более концентрированные растворы.

На рис. 2 представлена изотерма растворимости C_{70} в гомологическом ряду *н*-алканолов. Отметим довольно необычный ход изотермы растворимости: на кривой зависимости числа атомов углерода в *н*-алканоле от концентрации C_{70} (мг/л) в насыщенном растворе соответствующего спирта отчетливо проявляется два максимума растворимости для гексанола и деканола, однако в области метанол–гексанол кривая растворимости характеризуется квазиплавным увеличением концентрации с ростом углеводородной цепочки спирта.

На рис. 3 приведены полученные политермы растворимости. В таблице отражены полученные изотермические и политермические экспериментальные данные о растворимости C_{70}. Отметим разную форму температурных зависимостей растворимости C_{70}: в некоторых случаях (рис. 3б, е, з) кривая растворимости характеризуется резким подъемом и квазиплавным увеличением концентрации при увеличении температуры до достижения насыщения, о чем свидетельствует образование плато на соответствующих кривых, в случае же систем C_{70} – бутанол, C_{70} – гептанол, C_{70} – деканол (рис. 3а, г, ж) политерма растворимости имеет форму сигмоиды, в свою очередь рис. 3в

Растворимость фуллерена C_{70} (мг/л) в *н*-алканонолах-1 при различных температурах

Растворитель	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Бутанол	13.8	14.0	15.9	19.0	18.7	18.7	22.6
Пентанол	20.7	22.2	26.2	27.4	27.4	27.7	27.7
Гексанол	126	129	131	142	153	175	219
Гептанол	45.7	57.3	54.3	57.7	61.1	71.3	115
Октанол	27.2	30.6	34.1	40.8	44.0	47.6	54.4
Нонанол	190	204	238	258	257	258	264
Деканол	310	299	294	294	293	283	283
Ундеканол	229	237	326	328	314	314	314

Примечание. Растворимость фуллерена C_{70} (мг/л) при 20°C в метаноле – 0.4, этаноле – 0.7, пропаноле – 2.9.

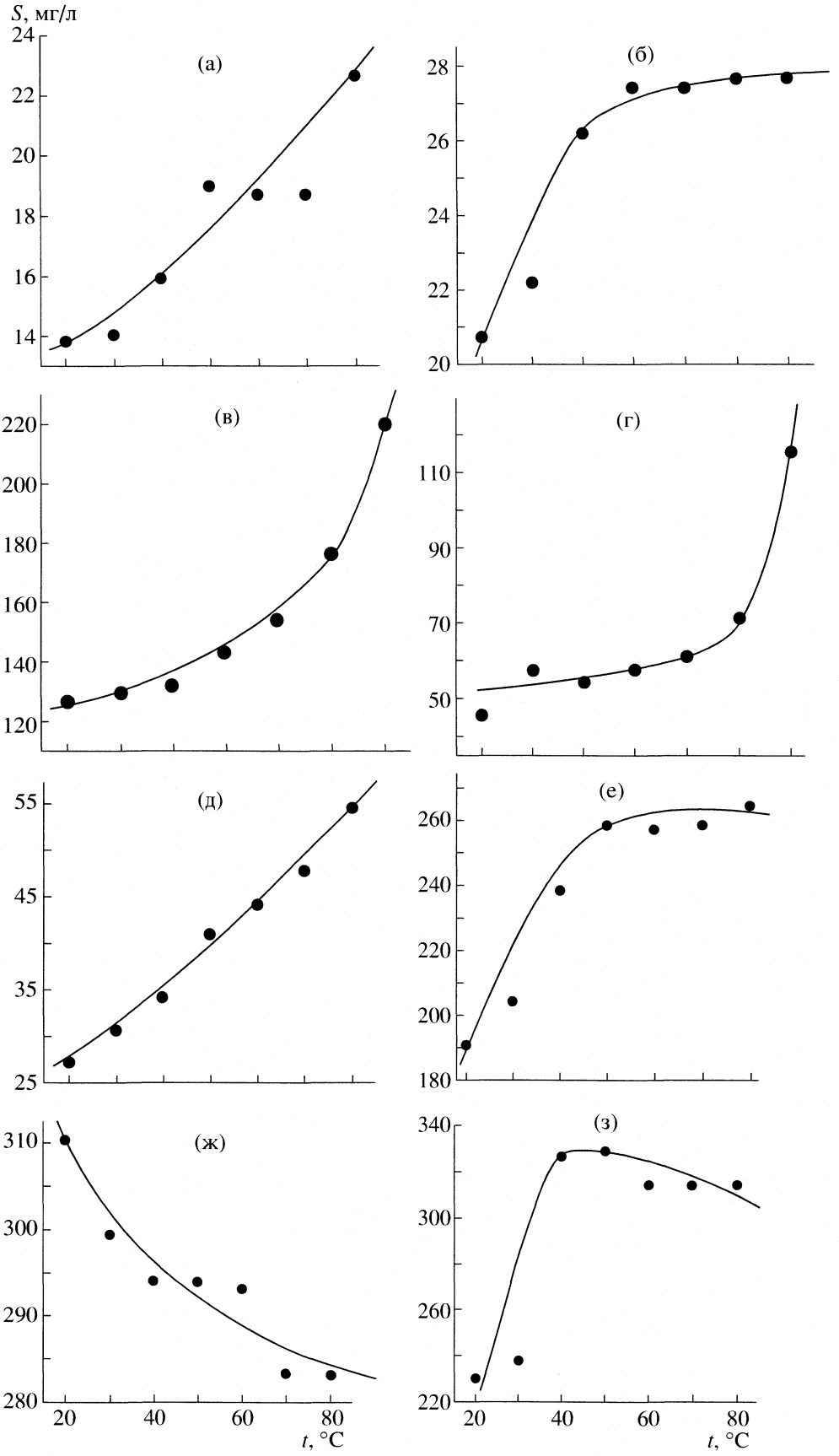


Рис. 3. Политермы растворимости C_{70} в ряду *н*-алканолов-1 $C_nH_{2n+1}OH$, n = 4 (а), 5 (б), 6 (в), 7 (г), 8 (д), 9 (е), 10 (ж), 11 (з).

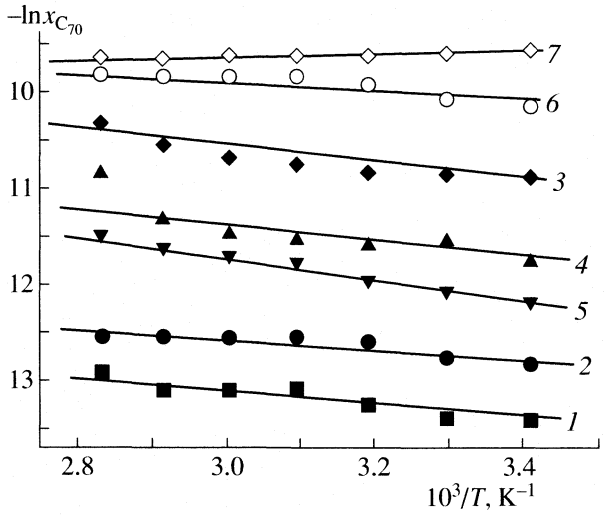


Рис. 4. Зависимости логарифма мольной доли C_{70} в насыщенном растворе от обратной температуры в ряду *н*-алканолов-1 ($C_nH_{2n+1}OH$, n = 4–11): *1* – бутанол, *2* – пентанол, *3* – гексанол, *4* – гептанол, *5* – октанол, *6* – нонанол, *7* – деканол.

иллюстрирует монотонное или близкое к линейному (рис. 3д) изменение концентрации с ростом температуры. Примечательным является то, что общий ход политермических зависимостей, изображенных на рис. 3, является достаточно характерным для C_{70} и вполне согласуется с имеющимися литературными данными [19].

Тип политерм растворимости, приведенный на рис. 3, косвенно свидетельствует о том, что равновесной твердой фазой с насыщенным раствором является несольватированный фуллерен C_{70} (в противном случае обычно имеет место немонотонная температурная зависимость растворимости) [11], этот факт также доказывается экспериментальным путем.

Отличительной чертой представленных политерм растворимости является увеличение концентрации с ростом температуры. Таким образом, исходя из уравнения Вант-Гоффа, описывающего температурную зависимость растворимости, в данном случае предположительно имеет место эндотермический эффект растворения фуллерена C_{70} в насыщенных растворах. Однако в случае системы C_{70} – децило вый спирт наблюдается обратная зависимость (уменьшение растворимости с ростом температуры), что, в свою очередь, свидетельствует о достаточно нетипичном для неэлектролитов экзотермическом эффекте растворения.

На рис. 4 представлена зависимость логарифма мольной доли C_{70} в насыщенном растворе от обратной температуры. Обращает на себя внимание выраженная линейность этих зависимостей, что, в свою очередь, свидетельствует о постоянстве коэффициента активности C_{70} в насыщенных бинарных растворах (в независимости от температуры и концентрации самого фуллерена). Следует отметить, что в случае растворов C_{60} постоянство коэффициентов активности было ранее [2, 20] доказано, исходя из двух независимых наблюдений: линейности ветвей политерм растворимости в координатах логарифм мольной доли фуллерена в насыщенном растворе – обратная температура (данный факт указывает на отсутствие функциональной зависимости энтальпии растворения от концентрации и температуры) и данных о независимости парциального мольного объема от концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов К.Н., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
2. *Korobov M.V., Smith A.L.* Solubility of Fullerenes. N.Y.: John Wiely & Sons, Inc, 2000. P. 53.
3. *Zhou X.* // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
4. *Beck M.* // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.
5. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 3. С. 456.
6. *Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А. и др.* // Там же. 2003. Т. 76. № 1. С. 35.
7. *Arapov O.V., Charykov N.A, Semenov K.N. et al.* // Russian J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 201.
8. *Matsuzawa N., Dixon D.A.* // J. Phys Chem. 1992. V. 96. P. 6241.
9. *Smith A.L., Walter E., Korobov M.V. et al.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 6775.
10. *Коробов М.В., Миракьян А.Л., Авраменко Н.В. и др.* // Докл. АН. 1996. Т. 349. № 3. С. 346.
11. *Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L. et al.* // Nature. 1993. V. 362. № 6416. P. 140.
12. *Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 3712.
13. *Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al.* // Ibid. 1999. V. 103. P. 1339.
14. *Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al.* // Opt. Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
15. *Ghosh N., Mittal A.V., Mittal J.P.* // Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9439.
16. *Sukhendu N., Haridas P.* // Chem. Phys. Lett. V. 327. 2000. P. 143.
17. *Sukhendu N., Haridas P.* // Ibid. V. 360. 2002. P. 422.
18. *Hirenda N., Avinash V.* // J. Phys Chem. 1996. V. 100. P. 9439.
19. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
20. *Ruelle P., Farina–Cuendet A., Kesselring U.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 118. P. 1777.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 875–884

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.163.2

МУЛЬТИПОЛЬНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛ

© 2008 г. А. В. Дзябченко

ГНЦ РФ ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

E-mail: adz@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 15.12.2006 г.

Рассмотрена задача аппроксимации трехмерных пространственных распределений квантово-механического электростатического потенциала молекул (МЭП) аналитическими потенциалами на основе атомных зарядов (АЗ), реальных диполей (РД) и атомных мультиполей (АМ) до квадруполя включительно. (Потенциал РД создается парами точечных зарядов противоположного знака, поиск их расположения в объеме молекулы входит в задачу аппроксимации). Разработана программа FitMEP, служащая для оптимизации параметров моделей указанных типов с учетом симметрии молекулы. На примере ряда молекул (HF, CO, H_2O, NH_3, CH_4, формальдегид, метанол, формамид, этан, циклопропан, циклобутан, циклогексан, тетраэдран, кубан, адамантан, этилен и бензол) показано, что модели РД и АМ дают погрешность аппроксимации МЭП, на один – два порядка меньшую по сравнению с АЗ. Показано, что модель АЗ практически неработоспособна в случае предельных углеводородов; модели РД при несущественном по сравнению с АМ проигрыше в качестве имеют все преимущества потенциала точечных зарядов в плане простоты и компактности, их применение в расчетах потенциальной энергии не требует изменения кода существующих программ.

Описание электростатического потенциала молекул – одна из центральных проблем теории межмолекулярного взаимодействия. В методе парных атом-атомных потенциалов электростатическую часть энергии межмолекулярного взаимодействия выражают в виде взаимодействия эффективных атомных зарядов (АЗ) по закону Кулона. Между тем АЗ не являются измеряемыми на опыте величинами, а постулаты квантовой механики не содержат определения понятия эффективного заряда атома в молекуле. Некогда распространенный анализ электронных заселенностей атомов Малликена [1] способен передать электрические моменты молекулы на качественном уровне, однако его привлечение для количественных оценок межмолекулярной энергии вызывает обоснованную критику.

В отличие от атомных зарядов понятие молекулярного электростатического потенциала (МЭП) имеет в квантовой механике строгое определение [2]. На этом основании эффективные заряды атомов q_i можно определить как параметры подгонки их суммарного кулоновского потенциала к распределению МЭП $V(x, y, z)$ из квантово-механического расчета [3]. В применении к расчетам межмолекулярных взаимодействий область аппроксимации $\{x, y, z\}$ ограничивают объемом пространства вокруг молекулы, доступным для ван-дер-ваальсовых контактов. В литературе описан ряд методов подгонки атомных зарядов [3, 4–8], отличающихся друг от друга рядом особенностей, в частности выбором толщины слоя области аппроксимации и способом построения сетки пробных точек $\{x_k, y_k, z_k\}$. Некоторые из этих методов [5–7] имеются в составе пакета программ Gaussian 98 [9].

Хотя уточнение АЗ значительно улучшает описание МЭП по сравнению с зарядами Малликена (см. табл. 1 и 2), имеется немало примеров, где погрешность модели АЗ остается недопустимо большой. Так, в молекулах предельных углеводородов относительная среднеквадратичная погрешность $R_{отн}$ составляет десятки процентов. При этом величины зарядов сходных по химическому окружению атомов подвержены флуктуациям, включающим даже изменение знака [10]. Предпринимались попытки уменьшить флуктуацию зарядов и улучшить их переносимость путем подгонки с применением штрафных функций [8], однако уменьшение флуктуаций давалось лишь ценой заметного снижения качества аппроксимации. Вместе с тем в ряде случаев удавалось улучшить качество аппроксимации смещением того или иного заряда в сторону от центра атома или в результате размещения дополнительных ("сателлитных") зарядов [11–14]. Примерами таких не чисто атомных моделей являются модели молекулы воды TIP4P и TIP5P [11], а также модели молекул предельных углеводородов [12–14].

В моделях распределенных мультиполей (РМ) [15] атомы (а иногда и другие характерные точки молекулы, как, например, центры связей) кроме заряда (т.е. монополя) также несут дипольный, квадрупольный и (что реже) электрические моменты более высокого порядка. В отличие от

Таблица 1. Сравнение результатов оптимизации атомных зарядов q

Метод или ссылка	R, ккал/моль	$R_{отн}$, %	q, е
HF			
FitMEP	0.60	6.3	F –0.453, H 0.453
G98/MK	1.32	9.7	F –0.455, H 0.455
G98/CHELPG	1.35	10.0	F –0.454, H 0.454
[17]	0.52	7.5	F –0.448, H 0.448
H_2O			
FitMEP	0.72	8.6	O –0.799, H 0.399
G98/MK	1.57	10.9	O –0.806, H 0.403
G98/CHELPG	0.70	8.6	O –0.811, H 0.406
[17]	0.64	8.4	O –0.784, H 0.392
NH_3			
HP	0.72	11.0	N –1.073, H 0.358
G98/MK	1.66	14.5	N –1.083, H 0.361
G98/CHELPG	1.79	15.3	N –1.076, H 0.358
[17]	0.63	9.9	N –1.053, H 0.351
Формальдегид (CH_2O)			
FitMEP	0.33	4.1	O –0.466, C 0.461, H 0.002
G98/MK	0.85	6.7	O –0.461, C 0.447, H 0.007
G98/CHELPG	1.08	8.0	O –0.476, C 0.492, H –0.008
[17]	0.29	3.8	O –0.457, C 0.418, H 0.020
Метанол (CH_3OH)			
FitMEP	0.57	9.1	O –0.692, C 0.311, H(C) –0.007 и –0.040, H(O) 0.423
G98/MK	1.36	13.1	O –0.666, C 0.216, H(C) 0.020 и –0.011, H(O) 0.421
G98/CHELPG	1.55	15.2	O –0.693, C 0.355, H(C) –0.016 и –0.049, H(O) 0.419
[17]	0.47	8.4	O –0.669, C 0.253, H(C) 0.000 и 0.000, H(O) 0.416
[21]	0.36	–	O –0.665, C 0.151, H(C) 0.007 и 0.071, H(O) 0.429
[8]	–	10.7	O –0.668, C 0.195, H(C) –0.004 и 0.701, H(O) 0.423
Формамид (NH_2CHO)			
FitMEP	0.49	4.6	O –0.580, C 0.682, N –0.948, H(C) 0.012, H(N) 0.401 и 0.433
G98/MK	1.19	7.3	O –0.596, C 0.724, N –0.966, H(C) 0.000, H(N) 0.403 и 0.436
G98/CHELPG	1.41	8.5	O –0.619, C 0.789, N –0.991, H(C) –0.023, H(N) 0.406 и 0.437
[17]	0.39	3.7	O –0.610, C 0.690, N –0.968, H(C) 0.016, H(N) 0.436 и 0.436
Циклопропан (C_3H_6)			
FitMEP	0.09	6.9	C –0.602, H 0.164, заряд в центре кольца 0.826
[13]	0.16	7.9	C –0.652, H 0.172, заряд в центре кольца 0.927

Обозначения: FitMEP – расчет по нашей программе для толщины слоя окружения d_{max} = 1 Å (см. текст); G98/MK и G98/CHELPG – наш расчет с применением процедур Мерца–Сингха–Коллмана [5, 6] и CHELPG [7] соответственно из пакета Gaussian 98 [9]; прочерк означает отсутствие данных.

классического одноцентрового разложения потенциала молекулы по мультиполям, применимого лишь при значительном удалении молекул друг от друга, модели РМ обладают хорошей сходимостью на средних и малых межмолекулярных расстояниях [15, 16]. В оригинальном методе DMA [15] вычисление мультипольных моментов атомов осуществляется непосредственно из волновой функции молекулы. В [17] использованы распределения МЭП для подгонки характеристик моделей распределенных атомных мультиполей (АМ) в составе заряда, диполя и квадруполя на ядре каждого атома. Автор получил таким путем высокое качество подгонки для молекул простых

Таблица 2. Сравнение моделей МЭП

Величина	N_s	μ, D	ΔV_{max}, ккал/моль	R, ккал/моль	$R_{отн}$, %
HF, μ' = 1.944 D					
МЗ	2	1.672	4.52	0.563	16
АЗ	2	1.953	2.24	0.225	6.3
РДС	2	1.946	0.42	0.022	0.61
РДР	3	1.945	0.017	0.0008	0.023
АМ	2	1.946	0.004	0.0002	0.006
CO, μ' = 0.060 D					
МЗ	2	0.953	5.53	2.05	245
АЗ	2	0.037	3.00	0.834	100
РДС	2	0.120	5.48	0.714	85
РДР	3	0.060	0.16	0.006	0.75
АМ	2	0.058	0.24	0.005	0.58
H_2O, μ' = 2.148 D					
МЗ	3	1.827	2.72	0.682	17
АЗ	3	2.170	1.91	0.283	7.3
РДС	4	2.158	1.41	0.094	2.4
РДО	3	2.149	0.53	0.029	0.75
РДР	9	2.149	0.21	0.011	0.29
АМ	3	2.150	0.006	0.00025	0.0064
Аммиак (NH_3), μ' = 1.839 D					
МЗ	4	1.384	8.21	0.911	27
АЗ	4	1.872	2.92	0.297	8.9
РДС	6	1.852	2.81	0.255	7.7
РДО	4	1.839	0.54	0.036	1.1
РДР	6	1.841	0.21	0.010	0.30
АМ	4	1.841	0.014	0.0012	0.036
Формальдегид (CH_2O), μ' = 2.662 D					
МЗ	4	2.438	3.08	0.557	13
АЗ	4	2.662	1.44	0.132	3.1
РДС	6	2.662	1.2	0.102	2.4
РДО	6	2.664	0.39	0.026	0.6
РДР	9	2.664	0.11	0.008	0.2
АМ	4	2.667	0.06	0.003	0.07
Метанол (CH_3OH), μ' = 1.925 D					
МЗ	6	2.456	6.45	1.54	49
АЗ	6	1.933	2.03	0.239	7.6
РДС	10	1.928	0.88	0.046	1.5
РДО	10	1.927	0.44	0.027	0.9
РДР	16	1.927	0.15	0.008	0.3
АМ	6	1.928	0.02	0.001	0.04
Формамид ($HCONH_2$), μ' = 4.091 D					
МЗ	6	3.953	4.86	1.06	19
АЗ	6	4.090	2.33	0.21	3.8
РДС	10	4.096	0.56	0.056	1.0
РДО	10	4.095	0.50	0.033	0.6
РДР	16	4.094	0.23	0.017	0.3
АМ	6	4.093	0.06	0.003	0.06

Таблица 2. Продолжение

Величина	N_s	μ, D	ΔV_{max}, ккал/моль	R, ккал/моль	$R_{отн}$, %
Метан (CH_4), μ' = 0					
МЗ	5	0	0.29	0.0372	26
АЗ	5	0	0.05	0.0169	11.8
РДС	5	0	0.04	0.0053	3.7
РДР	13	0	0.02	0.0008	0.33
АМ	5	0	0.003	0.0003	0.20
Этан (CH_3–CH_3), μ' = 0					
МЗ	8	0	1.87	0.334	205
АЗ	8	0	0.96	0.151	93
РДС	12	0	0.76	0.107	66
РДО	12	0	0.04	0.002	1.0
РДР	24	0	0.02	0.001	0.6
АМ	8	0	0.01	0.0005	0.3
Циклопропан (C_3H_6), μ' = 0					
МЗ	9	0	4.36	0.411	62
АЗ	9	0	4.88	0.384	58
РДС	12	0	3.54	0.167	25
РДО	9	0	0.98	0.036	5.5
РДР	24	0	0.05	0.003	0.5
АМ	9	0	0.11	0.0055	0.83
Циклобутан (C_4H_8), μ' = 0					
МЗ	12	0	1.93	0.983	289
АЗ	12	0	1.11	0.238	70
РДС	16	0	1.10	0.071	21
РДО	16	0	0.05	0.047	14
РДР	20	0	0.03	0.002	0.51
АМ	12	0	0.01	0.0005	0.16
Циклогексан (C_6H_{12}), μ' = 0					
МЗ	18	0	1.93	0.983	248
АЗ	18	0	0.84	0.153	78
РДС	24	0	0.69	0.093	47
РДО	24	0	0.03	0.020	1.0
РДР	36	0	0.03	0.0014	0.73
АМ	18	0	0.01	0.0007	0.36
Тетраэдран (C_4H_4), μ' = 0					
МЗ	8	0	0.89	0.171	25
АЗ	8	0	0.12	0.101	15
РДС	8	0	0.27	0.058	8.6
РДР	15	0	0.01	0.0007	0.11
АМ	8	0	0.07	0.0047	0.70
Кубан (C_8H_8), μ' = 0					
МЗ	16	0	1.52	0.29	108
АЗ	16	0	0.93	0.092	35
РДС	16	0	0.28	0.023	8.5
РДР	52	0	0.01	0.001	0.3
АМ	16	0	0.04	0.0027	1.0

Таблица 2. Окончание

Величина	N_s	μ, D	ΔV_{max}, ккал/моль	R, ккал/моль	$R_{отн}$, %
Адамантан ($C_{10}H_{16}$), μ' = 0					
МЗ	26	0	1.02	0.220	103
АЗ	26	0	0.14	0.204	95
РДС	32	0	0.11	0.161	75
РДО	32	0	0.02	0.0011	0.52
АМ	26	0	0.0056	0.0006	0.26
Этилен (CH_2=CH_2), μ' = 0					
МЗ	6	0	1.67	0.279	308
АЗ	6	0	1.48	0.134	14.3
РДС	8	0	0.59	0.038	4.1
РДО	6	0	0.25	0.018	2.1
РДР	20	0	0.03	0.001	0.2
АМ	6	0	0.03	0.001	0.1
Бензол (C_6H_6), μ' = 0					
МЗ	12	0	0.37	0.192	10
АЗ	12	0	0.23	0.103	5.6
РДС	12	0	0.67	0.040	2.2
РДР	18	0	0.33	0.011	0.6
АМ	12	0	0.12	0.002	0.1

Обозначение моделей: МЗ – заряды Малликена, АЗ – уточненные заряды атомов, РДС – реальные диполи связевого типа, РДО – реальные диполи общего типа (т.е. без ограничения координат линией связи), РДР – расширенный набор реальных диполей, АМ – атомные мультиполи (центры заряда, диполя и квадруполя совмещены с ядром атома), N_s – число зарядов или мультипольных центров, μ – дипольный момент молекулы (для каждой молекулы приведено значение μ', вычисленное квантовохимическим методом), V_{max}, R и $R_{отн}$ – максимальное, среднеквадратичное и относительное среднеквадратичное отклонение модельного потенциала от квантово-химического значения.

соединений (HF, H_2O, NH_3, CO_2, CH_4), непредельных углеводородов, спиртов, эфиров, аминов и амидов, где относительная среднеквадратичная погрешность $R_{отн}$ составила за немногими исключениями сотые доли процента.

Модели типа "заряд плюс диполь" были найдены промежуточными по качеству между АЗ и АМ. Наряду с атомными мультиполями, автор [17] изучил модели с расположением точечных диполей на серединах химических связей, которые уступали в качестве атомным мультиполям, но при этом все же заметно превосходили АЗ. Между тем ориентации диполей по результатам оптимизации существенно отличались от направлений соответствующих связей, а попытки их "исправить", направив диполи строго вдоль связей, неизбежно приводили к ухудшению качества аппроксимации до уровня АЗ [17]. Сходный вывод сделан авторами [18] на примере молекулы *н*-пентана, модель которой включала заряды на атомах углерода и точечные диполи на атомах водорода.

Применение распределенных мультиполей значительно усложняет формулы для расчета межмолекулярной энергии, а запрос машинных ресурсов возрастает минимум на порядок по сравнению с моделью АЗ [19]. Это серьезно сдерживает продвижение моделей РМ в область моделирования структуры и свойств больших молекулярных систем. Поэтому задача поиска простых и качественных моделей описания МЭП по-прежнему актуальна.

Как отмечалось выше, качество потенциала точечных зарядов можно повысить, усложнив модель путем увеличения числа зарядов по сравнению с числом атомов и рассмотрев их смещения в объеме молекулы. Для реализации этой идеи мы разработали программу FitMEP, служащую для оптимизации параметров моделей точечных зарядов либо мультиполей до квадруполя включительно. Результаты работы программы FitMEP рассмотрены на примере молекул HF, CO, H_2O, NH_3, CH_4, углеводородов, включая алканы линейного (этан), циклического (циклопропан, циклобутан и циклогексан) и каркасного (тетраэдран, кубан, адамантан) рядов, этилена и бензола, а также формальдегида и метанола. Выбор данных молекул объясняется их ролью в качестве начальных представителей важных классов химиче-

ских соединений (прежде всего, органических). Это позволяет сопоставить данные, полученные в рамках известных моделей (АЗ и РМ), с результатами других авторов, в том числе чтобы убедиться в адекватности новой программы, прежде чем приступить к разработке моделей нового типа.

МЕТОД РАСЧЕТА

Вычисление МЭП. Электростатический потенциал единичного положительного заряда в точке **r** в окрестности данной молекулы вычисляется из волновой функции с использованием оператора электростатического потенциала:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_L Z_L|\mathbf{r} - \mathbf{R}_L|^{-1} - \sum_{mn} P_{mn}\int \phi_m\phi_n d\mathbf{r}'|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}, \quad (1)$$

где коэффициенты P_{mn} есть элементы матрицы плотности волновой функции молекулы из расчета методом ССП (МО ЛКАО); ϕ_m – функции атомного базиса. Первый член представляет собой сумму по всем ядрам, второй член отвечает суммированию по всем электронам. Значения функции распределения МЭП $V(x,y,z)$ в заданных точках пространства могут быть рассчитаны рутинным образом с применением известных квантово-химических программ. В данной работе использован пакет программ GAUSSIAN 98 [9]. Все расчеты проведены методом самосогласованного поля в приближении Хартри–Фока с применением набора базисных функций 6–31G (d, p). Ошибка в потенциале, обусловленная собственными ограничениями метода Хартри–Фока и конечностью базиса, в данной работе не рассматривается. Выбор метода был продиктован главным образом возможностью сравнения наших данных (в отношении потенциалов АЗ и АМ) с результатами других авторов.

Выбор области аппроксимации и пробных точек. Поскольку результаты аппроксимации МЭП предполагается использовать не иначе как для расчетов энергии межмолекулярного взаимодействия, вполне правомерно изъять из рассмотрения все точки пространства, недоступные для осуществления межмолекулярных контактов, т.е. находящиеся внутри ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы [3]. Отбор пробных точек $\{x_k, y_k, z_k\}$ для вычисления МЭП осуществлялся с шагом 0.2–0.25 Å по каждой из трех осей. Всякая точка области, находящаяся от ближайшего к ней атома молекулы на расстоянии, меньшем чем ван-дер-ваальсов радиус этого атома плюс 1.2 Å (радиус атома водорода), в расчетах не участвовавала. Внешняя граница области регулировалась критерием

$$d_{ik} < d_{\max},$$

согласно которому любая точка k, удаленная от ближайшего к ней ядра i на расстояние, большее чем $d_{\max}$, отбрасывалась. Величина $d_{\max}$ обычно принималась равной 6 Å, но в целях сравнения моделей АЗ с результатами других авторов использовались также и меньшие значения этого параметра (см. ниже). Типичные значения числа пробных точек N при $d_{\max}$ = 6 Å составляли десятки тысяч, что минимум на порядок больше, чем в других работах, где использовались тонкие слои окружения.

Типы моделей. В настоящей работе рассмотрены три группы моделей. Первая из них представляет собой традиционную модель АЗ, в которой центры эффективных зарядов совмещены с ядрами атомов, соответственно число зарядов равняется числу атомов. Заряды уточнялись двумя альтернативными способами. В первом способе заряды q_i всех атомов, кроме одного, были независимы друг от друга, заряд оставшегося атома принимал значение, равное сумме остальных, взятой с противоположным знаком – согласно условию электронейтральности молекулы. Второй способ реализовался в рамках модели связевых диполей (см. ниже), где координаты пар зарядов реальных диполей были фиксированы на ядрах атомов. Наряду с условием электронейтральности, в ходе оптимизации поддерживалось равенство зарядов атомов, эквивалентных по группе симметрии молекулы. Во всех испытанных моделях АЗ оба способа уточнения привели к совершенно идентичным результатам, что послужило лишним тестом, подтверждающим правильность алгоритма вычислений.

Вторая группа моделей объединила модели реальных (в смысле *не* точечных) диполей (РД), содержащих n электронейтральных пар зарядов q_j ($j = 1, 2, \ldots, 2n$), размещенных в объеме молекулы. В ходе оптимизации варьировали как величину q, так и координаты x, y, z обоих центров заряда в составе каждого диполя. Имеются три типа моделей этой группы:

1) связевые диполи (РДС), в которых положения зарядов каждого диполя ограничены линией химической связи;

2) диполи общего типа (РДО), где для координат ограничений нет;

3) предыдущий тип модели, расширенный за счет включения в набор дополнительных диполей (РДР), не производных от связевых диполей.

Третья группа – модели распределенных атомных мультиполей (АМ), содержащих электрические моменты до квадруполя включительно. Потенциал $V_м$ в точке **x** модели АМ, предполагающей одновременное присутствие заряда (монополя) q_j, точечного диполя $\mathbf{p}_j$ и точечного квадруполя Q_j на

ядре каждого атома (или вспомогательном силовом центре) j, определяется как

$$V_{\text{м}}(\mathbf{x}) = \\ = \sum [q_j r_j^{-1} + (\mathbf{p}_j - \mathbf{x}) r_j^{-3} + (1/2)(\mathbf{x} - Q_j - \mathbf{x}) r_j^{-5}], \quad (2)$$

где r_j – расстояние от $\mathbf{x}$ до j-го центра, а сумма берется по всем центрам j, дающим свой вклад в модельный потенциал.

Качество модели оценивалось по среднеквадратичному отклонению модельного потенциала от квантово-механического МЭП:

$$R = \left[N^{-1} \sum_k (V_k - V_k^{\text{model}})^2 \right]^{1/2},$$

а также по относительному среднеквадратичному отклонению:

$$R_{\text{отн}} = \left[\sum_k (V_k - V_k^{\text{model}})^2 \right]^{1/2} \Big/ \left[\sum_k (V_k)^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где V_k^{model} вычисляется согласно (2).

Программа FitMEP. Данная программа осуществляет минимизацию функции R^2 в отношении параметров моделей МЭП. Минимизация производится методом переменной метрики с применением аналитических первых производных [20]. Исходные данные включают:

– список декартовых координат x_k, y_k, z_k пробных точек и значений квантово-механического потенциала V_k в этих точках;

– начальные значения координат силовых центров (атомов, заряженных центров или центров точечных мультиполей) и величин зарядов и/или компонент дипольных и квадрупольных моментов.

В комплект задания также входит номер точечной группы симметрии молекулы. На начальном этапе программа создает набор операторов симметрии, затем отбирает независимую часть атомов или силовых центров из полного списка, а для зависимых атомов подбираются соответствующие операторы симметрии. В максимальном варианте (модель распределенных мультиполей) каждый независимый центр имеет 13 степеней свободы, а именно три координаты в системе декартовых осей молекулы, величину заряда, три компоненты дипольного момента и шесть компонент тензора квадрупольного момента. В зависимости от типа испытываемой модели они могут иметь варьируемые либо фиксированные значения. В случае моделей связевых диполей координаты зарядовых центров связаны условием нахождения обоих зарядов на линии связи определенной пары атомов.

Более подробное описание программы будет опубликовано отдельно.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ МОДЕЛЕЙ

В общем случае задача оптимизации параметров моделей имеет нелинейный характер, где наличие множественных минимумов функции R^2 вполне характерно. В связи с этим расчеты включали испытания разных наборов стартовых значений параметров (один – два десятка для каждой модели), по результатам оптимизации которых выбирались наилучшие. Показателем истинности решения служило наличие устойчивой сходимости к наиболее глубокому минимуму из нескольких существенно различающихся стартовых точек. Испытания моделей РД выявили сильную корреляцию между параметрами заряда q и длины l диполя, что затрудняло сходимость к минимуму на начальных шагах оптимизации. Поэтому оптимизацию проводили сначала для координат при фиксированных зарядах q, а на этапе окончательного уточнения одновременно варьировали координаты и заряды. Стартовые координаты зарядов связевого диполя выбирали на ядрах химически связанных атомов; стартовые значения зарядов q в независимых испытаниях варьировали на порядок и более.

Наилучшие модели связевых диполей РДС использовали как начальные при уточнении моделей РДО, которые, в свою очередь, служили отправной конфигурацией при конструировании моделей РДР. Последнее включало проверку способов размещения дополнительных диполей на осях и/или плоскостях симметрии молекулы. Далее рассматривали варианты "расщепления" того или иного диполя, расположенного на оси или в плоскости симметрии молекулы, на симметричные компоненты как результат их отклонения от этой оси или выхода из зеркальной плоскости.

При оптимизации моделей распределенных мультиполей стартовые значения зарядов и компонент дипольных и квадрупольных моментов могли быть произвольными, так как какой-либо зависимости результата оптимизации от выбора стартовых значений мультипольных моментов замечено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты оптимизации моделей указанных выше типов по программе FitMEP представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 сообщаются результаты подгонки атомных зарядов в сравнении с данными работ [8, 13, 17, 21], где для расчета МЭП использовался тот же метод и набор базисных функций. В табл. 1 присутствуют также наши результаты расчета зарядов с применением процедур Мерца–

Сингха–Коллмана [5, 6] и CHELPG [7] из пакета Gaussian-98 [9]. Результаты работы FitMEP в табл. 1 получены с параметром толщины слоя области аппроксимации d_{max} = 1 Å (а не 6 Å, как далее в табл. 2), что лучше соответствует методикам расчета других авторов, которые использовали тонкие слои окружения.

Как видно из табл. 1, отклонения R и $R_{отн}$ из разных источников все же различаются в известных пределах, что, на наш взгляд, может быть следствием недостаточного числа N пробных точек – порядка нескольких сотен, задействованных в расчетах других авторов (по сравнению с N порядка нескольких тысяч в настоящей работе). Еще одной причиной расхождений могут быть некоторые отличия экспериментальной геометрии молекулы, использовавшейся при расчете МЭП в работах других авторов, от оптимизированной квантово-химическим расчетом геометрии в данной работе. Между тем, несмотря на указанные различия в оценках качества, уточненные заряды атомов, как видно из табл. 1, согласуются между собой довольно хорошо.

В табл. 2 сравниваются характеристики качества моделей: максимальное значение ΔV_{max}, среднеквадратичное R и относительное среднеквадратичное отклонение $R_{отн}$ модельного потенциала от квантово-механического потенциала, рассчитанные для d_{max} = 6 Å.

Результаты расчетов с моделью АЗ находятся в полном согласии с данными работы [17], где была показана неадекватность этой модели в случае углеводородов предельного ряда. Действительно, $R_{отн}$ (табл. 2) для этого класса молекул составляют десятки процентов (т.е. средняя погрешность аппроксимации сопоставима со среднеквадратичной величиной самого потенциала). Заметим, что высокие значения $R_{отн}$ здесь вызваны не столько большими R (которые по порядку величины сопоставимы с R для других классов), сколько малыми значениями потенциала в целом.

Модели связевых диполей (РДС) в целом оказались заметно лучше по сравнению с моделями АЗ. Однако и здесь есть ряд примеров (CO, этан, адамантан), которые нельзя расценить как успешные для данной модели. С отменой ограничений для координат зарядов (модели типа РДО) погрешность аппроксимации $R_{отн}$ падает до уровня <1% для всех классов молекул, кроме углеводородов. Расширение наборов диполей (тип РДР), произведенное путем "расщепления" диполей в плоскости симметрии на симметричные части (формальдегид, метанол, формамид) или размещения дополнительных диполей на осях симметрии молекулы (во всех остальных моделях РДР типа), снизило $R_{отн}$ везде до уровня <1%.

Модели распределенных атомных мультиполей (АМ) дали наивысшее качество аппроксимации почти во всех рассмотренных примерах (табл. 2). Исключение составили только высокосимметричные каркасные углеводороды, для которых результаты уточнения оказались несколько хуже, чем в случае РДР. (Последнее обстоятельство возможно является артефактом, вызванным ограничениями программы в ее нынешнем виде, которые не позволяют симметричные компоненты дипольного и квадрупольного моментов, относящиеся к одному и тому же атому, рассматривать как зависимые переменные.) Для фтористого водорода, воды, метана, этилена, метанола, аммиака, метилового спирта и формамида показатели погрешности $R_{отн}$ из табл. 2 можно сравнить с аналогичными показателями для тех же молекул из работы [17] (мультипольная модель M + D + Q в табл. 2), с которыми они практически совпадают. Отметим, что оптимизация смещений центров мультиполей в окрестности ядер атомов в рассмотренных примерах дала весьма умеренный выигрыш качества по сравнению с неподвижными центрами (не более 30%).

Возвращаясь к моделям реальных диполей, заметим, что, хотя они в целом несколько уступают в качестве моделям типа АМ, преимущество первых состоит в их компактности, т.е. простоте математических выражений и экономичности расчета энергии межмолекулярного взаимодействия. Применение этих моделей в рамках метода атом-атомных потенциалов на практике не требует внесения изменений в программный код, поскольку любые внеатомные заряженные центры в принципе можно трактовать как псевдоатомы с нулевым ван-дер-ваальсовым потенциалом.

Для ряда характерных примеров из табл. 2 далее следуют более подробные комментарии.

Фтористый водород. Оптимизация эффективных зарядов атомов H и F без изменения их координат (модель АЗ) дает показатель качества $R_{отн}$ = 6%. После оптимизации расположения обоих зарядов вдоль линии H–F этот показатель улучшился на порядок (модель РДС) с образованием реального диполя $q(F) = -q(H) = -3.3\ e$ длиной 0.11 Å, центр которого смещен от середины связи H–F на 0.15 Å в сторону H. Размещение второго диполя коаксиально с первым (модель РДР) улучшило качество подгонки по сравнению с РДС в 30 раз. При этом модель оказалась не четырех-, а трехцентровой, поскольку два заряженных центра от двух диполей сошлись в одной точке. В итоге модель РДР представляет два заряда q_1 = = 2.85 и $q_2 = -3.32\ e$, смещенные на 0.26 и 0.21 Å соответственно от атома F в сторону, противоположную связи H–F, и заряд $q_3 = 0.47\ e$, смещенный на 0.07 Å от ближайшего к нему атома H также за пределы связи. Модель атомных мультиполей (АМ) в составе заряда, диполя и квадруполя на

атомах H и F снижает ошибку в 4 раза по сравнению с РДР.

Оксид углерода. В отличие от предыдущей молекулы, модель связевых диполей РДС, как и модель АЗ, здесь неприемлема из-за низкого качества. Однако с добавлением второй пары зарядов (модель РДР) погрешность уменьшается радикально – на два порядка. Как и в случае HF, модель РДР содержит три эффективных центра на линии связи C–O, несущие заряды $q_1 = -2.60$ и $q_2 = 2.85$ e в окрестности атома углерода (смещены за пределы связи на 0.25 и 0.13 Å соответственно) и заряд $q_3 = -0.25$ в окрестности кислорода (смещен наружу на 0.03 Å).

Вода. Оптимизация параметров двух симметричных связевых диполей в рамках четырехцентровой модели РДС улучшила качество аппроксимации в 3 раза по сравнению с моделью АЗ. Допущение произвольных смещений зарядов в плоскости молекулы дало модель РДО с тремя центрами, поскольку два отрицательных заряда в окрестности кислорода предыдущей модели в результате оптимизации сошлись в одну точку на биссектрисе угла HOH, смещенную внутрь пространства молекулы на 0.30 Å по отношению к атому O. Этот результат можно сопоставить с потенциалом TIP4P [22], для которого аналогичный сдвиг центра отрицательного заряда составляет 0.16 Å (для этой модели расчет по нашей методике дает $R_{отн} = 2.3\%$). Между тем в отличие от потенциала TIP4P, для которого положительные заряды находятся на ядрах H, в РДО эти заряды сдвинуты в направлении центра тяжести молекулы. Наилучшая модель дипольного типа (РДР) содержит девять центров, три из которых лежат в плоскости молекулы, а остальные – удалены от этой плоскости на заметное расстояние (до 0.5 Å). Однако мультипольная модель АМ здесь имеет многократное преимущество в отношении качества, демонстрируя показатель $R_{отн} < 0.01\%$ – наилучший в изученном ряду молекул.

Аммиак. Иерархия моделей аммиака в отношении показателей качества сходна с найденной для молекулы воды. Модель РДО представляет собой единственный отрицательный заряд –3.9 e, смещенный от атома азота в сторону центра тяжести молекулы вдоль тройной оси на 0.13 Å. Три положительных заряда по 1.3 e находятся приблизительно на линиях связей N–H на расстоянии 0.6 Å от атома N. Модель РДР содержит шесть центров: два отрицательных заряда на оси третьего порядка, из них первый $q_1 = -0.53$ e смещен на 0.86 Å от азота в направлении от центра тяжести молекулы, а второй $q_2 = -0.16$ e имеет смещение в противоположном направлении на 0.78 Å от атома азота. Три положительных заряда $q_3 = 0.177$ e находятся на линиях связей N–H, причем смещены на 0.23 Å от атомов H в сторону N. Четвертый положительный заряд $q_4 = 0.16$ e находится на продолжении оси симметрии молекулы за центром q_1 на расстоянии 1.20 Å от атома азота.

Метан. В модели РДС молекулы метана отрицательные заряды четырех диполей связей сосредоточены на атоме углерода, образуя суммарный заряд –0.15 e, положительные заряды находятся на линиях связей C–H на расстояниях 1.7 Å от атома углерода. Модель РДР содержит 13 центров: один заряд –0.38 e в центре, четыре заряда по 0.08 e на удалении 1.36 Å от атома углерода в направлении связей C–H и небольшие заряды 0.016 и –0.006 e на продолжениях линий связи с противоположной стороны по отношению к атомам H, на расстояниях 1.73 и 0.42 Å соответственно от атома C.

Этан. В молекуле этана модель связевых диполей так же не работоспособна, как и АЗ. Приемлемый уровень качества достигается с моделью РДО, в которой положительные заряды $q_1 = 0.035$ e расположены на продолжении связей C–H на расстоянии 1.57 Å от атома C, а отрицательные заряды $q_2 = -q_1$ расположены в центрах сторон треугольников из положительных зарядов.

Тетраэдран. Приемлемое качество аппроксимации достигается с моделью РДР в составе 15 зарядов, из которых один положительный 3.36 e в центре тетраэдра скомпенсирован шестью отрицательными по –0.56 e, расположенными на удалении 0.91 Å от центра тетраэдра вдоль векторов, проведенных из центра через середины связей C–C; кроме того, на линиях связей C–H имеется по одной паре зарядов –0.18 и 0.18 e, удаленных от атома углерода соответственно на 0.53 и 1.25 Å.

Из приведенных примеров можно видеть, что оптимальные параметры реальных диполей варьируют в очень широких пределах, причем при переходе от одной родственной молекулы к другой даже однотипные модели могут трансформироваться довольно непредсказуемым образом. Поэтому о переносимости моделей РД в рядах родственных классов молекул говорить не приходится. По этой же причине вряд ли следует, на наш взгляд, искать какие-либо характерные геометрические особенности этих моделей, чтобы пытаться увязать их на интуитивном уровне с химической структурой молекулы.

Практическое значение моделей РД мы видим в том, что они могут служить альтернативой распределенным мультиполям, поскольку передают квантово-механический потенциал молекулы в достаточной степени аккуратно и в то же время сохраняют простоту алгоритма расчета энергии межмолекулярного взаимодействия, присущую моделям точечных зарядов.

Программа FitMEP, включая ее текст на Фортране 77, инструкцию для пользователя и тестовые примеры могут быть получены по запросу у автора (бесплатно).

В квантово-химических расчетах по программе GAUSSIAN 98 использованы ресурсы суперкомпьютерного сервера РФФИ в ИОХ РАН. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 05-03-32808.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
2. *Scrocco E., Tomasi J.* // Adv. Quant. Chem. 1978. V. 11. P. 115.
3. *Momany F.A.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 592.
4. *Cox S.R., Williams D.E.* // J. Comp. Chem. 1981. V. 2. P. 304.
5. *Singh U.C., Kollman P.A.* // Ibid. 1984. V. 5. P. 129.
6. *Besler B.H., Merz K.M., Jr., Kollman P.A.* // Ibid. 1990. V. 11. P. 431.
7. *Breneman C.M., Wiberg K.B.* // Ibid. 1990. V. 11. P. 361.
8. *Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W.D., Kollman P.A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10269.
9. *Frisch M.J., Truck G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 98. Revision A.11.3. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2002.
10. *Williams D.E.* // J. Comp. Chem. 1994. V. 15. P. 719.
11. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 891.
12. *Williams D.E., Weller R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4143.
13. *Williams D.E., Abraha A.* // J. Comp. Chem. 1999. V. 20. P. 579.
14. *Karamertzanis P.G., Pantelides C.C.* // Mol. Simulations. 2004. V. 30. P. 413.
15. *Stone A.J., Alderton M.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. P. 1047.
16. *Stone A.J.* // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. P. 1128.
17. *Williams D.E.* // J. Comp. Chem. 1988. V. 9. P. 745.
18. *Tsiper E.V., Burke K.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 1153.
19. *Brodersen S.W., Leusen F.J.J., Engel G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4923.
20. *Fletcher R.* Fortran Subroutines for Minimization by Quasi Newton. Atomic Energy Research Establishment. Report R7125, 1972.
21. *Chipot C., Maigret B., Rivail J.-L., Scheraga H.A.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 10276.
22. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 926.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 885–890

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОНА $LaBr_4^-$

© 2008 г. М. Ф. Бутман*, Л. С. Кудин*, В. Б. Моталов*, Д. А. Иванов*, В. В. Слизнев*, К. В. Кремер**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Бернский университет, Швейцария*

E-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 18.01.2007 г.

Методами высокотемпературной масс-спектрометрии и неэмпирической квантовой химии впервые изучена термодинамическая стабильность аниона $LaBr_4^-$. Экспериментальное и теоретическое значения энтальпии реакции

$$LaBr_4^- = Br^- + LaBr_3$$

составили: $\Delta_r H°(298.15\ K) = 302 \pm 14$ и 303 кДж/моль соответственно. Для энтальпии образования аниона $LaBr_4^-$ рекомендована величина $\Delta_f H°$ ($LaBr_4^-$, г, 298.15 K) = -1105 ± 14 кДж/моль.

Метод ионно-молекулярных равновесий (ИМР), как один из вариантов метода высокотемпературной масс-спектрометрии, получил свое развитие в 70–80-е годы прошлого столетия [1–3] и зарекомендовал себя как один из наиболее продуктивных методов определения термохимических свойств положительных и отрицательных ионов в газообразном состоянии [4–6]. Суть метода сводится к измерению токов ионов, образующихся при высоких температурах внутри эффузионной ячейки Кнудсена, содержащей исследуемую систему или индивидуальное соединение.

В основе определения термодинамических параметров ионов лежит измерение констант равновесия ионно-молекулярных реакций. При этом один из ионов, участвующих в реакции, выступает в роли "стандарта", для которого энтальпия образования является надежно определенной величиной. Проблема выбора стандарта наиболее актуальна в методе ИМР и многие методические разработки были направлены на ее решение. В частности, проблематичным оказалось использование наиболее привлекательных стандартов – атомарных ионов щелочных металлов M^+ или галогенов X^-, эффективно продуцируемых при термической ионизации. Однако проведенные исследования [7] показали, что измеряемые токи этих ионов, как правило, представляют собой суммарный сигнал ионов, образующихся в условиях равновесия внутри эффузионной ячейки и на ее внешней поверхности. Последние представляют собой нежелательный фон. Используемые для его элиминирования аппаратурные методы, такие как подбор соответствующих фокусирующих условий в источнике ионов [8] и/или коллимация ионного пучка [9], не могут, несмотря на их совершенствование [10], гарантировать решение этой проблемы и должны быть дополнены новыми методиками.

В рамках проводимых нами систематических исследований термохимических свойств газообразных отрицательных ионов галогенидов лантанидов [11] в настоящей работе на примере трибромида лантана предлагается новый экспериментальный подход, основанный на сопоставлении результатов измерения термической эмиссии ионов, образующихся как в насыщенном паре над $LaBr_3$ внутри эффузионной ячейки Кнудсена, так и на открытой поверхности монокристалла. На основе данной методики нами впервые экспериментально определена величина энтальпии образования иона $LaBr_4^-$, надежность которой подтверждается ее согласием с результатами квантово-химических расчетов.

Рекомендовано использовать ион $LaBr_4^-$ в качестве стандарта для определения термодинамических параметров отрицательных ионов других галогенидов лантанидов при изучении обменных ионно-молекулярных реакций в бинарных системах $LnHal_3$–$LaBr_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован масс-спектрометр МИ1201 ($\angle 90°$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованный для высокотемпературных термодинамических исследований. Суть эксперимента состоит в следующем. Исследуемое вещество в виде порошка загружается в эффузионную ячей-

ку или при изучении монокристаллических образцов крепится в цилиндрическом держателе. Ионы термического происхождения, образовавшиеся внутри ячейки или на открытой поверхности монокристалла, вытягиваются небольшим электрическим полем (с напряженностью 10^4–10^5 В/м), создаваемым между ячейкой/держателем и электродом-коллиматором, и фокусируются в узкий пучок системой электростатических линз. При этом на ячейку/держатель подается высокий электрический потенциал (3 кВ), определяющий энергию ионов на выходе из источника ионов. Установленный на выходе из источника ионов отклоняющий конденсатор позволяет подобрать условия, обеспечивающие регистрацию ионов, вытягиваемых преимущественно из внутренней полости ячейки. После прохождения магнитного фильтра ионы заданной массы направляются в систему регистрации, работающую в режиме постоянного тока и представляющую собой комбинацию вторично-электронного умножителя с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации в режиме измерения постоянного тока составляет 10^{-17} А.

Исследованию подвергались порошкообразные образцы трибромида лантана со степенью чистоты 99.99% и монокристаллы $LaBr_3$, выращенные из данных порошков по вертикальной методике Бриджмана, размером 3 × 3 × 10 мм. В последнем случае экспонировалась (001) грань кристалла (3 × 3 мм), которая скалывалась непосредственно перед установкой испарителя в масс-спектрометр. Перед выполнением измерений исследуемые образцы, загружавшиеся из вакуумированных ампул при атмосферном давлении, с целью удаления сорбированной влаги предварительно обезвоживались в вакууме ~10^{-1} Па непосредственно в масс-спектрометре при температуре ~150°C в течение нескольких часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании ионной сублимации трибромида лантана в режимах измерений из эффузионной ячейки (ЭЯ) и с открытой поверхности (ОП) монокристалла в интервале температур 1007–1157 K нами зарегистрированы отрицательные ионы Br^-, $LaBr_4^-$ и $La_2Br_7^-$. Важным результатом является то обстоятельство, что при сопоставимых сигналах многоатомных ионов в обоих режимах сигнал атомарных ионов Br^- был существенно ниже в случае режима ОП.

С целью определения термодинамической стабильности аниона $LaBr_4^-$ в обоих режимах изучена гетерофазная реакция вида

$$LaBr_4^- = Br^- + LaBr_3(\text{кр.}). \qquad (I)$$

С учетом соотношения

$$p = \frac{\kappa I_i T^{1/2} M^{1/2}}{\gamma a_i}, \qquad (1)$$

где p и I_i – величины парциального давления и экспериментально измеряемого тока i-го изотопа данного вида ионов соответственно, κ – константа чувствительности прибора, T – температура ячейки, M – молекулярная масса, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$), a_i – природная распространенность i-го изотопа, – константа равновесия реакции (I) определяется выражением:

$$K_p(\text{I}) = \frac{p(Br^-)}{p(LaBr_4^-)} = \frac{I(Br^-)}{I(LaBr_4^-)}\left[\frac{M(Br^-)}{M(LaBr_4^-)}\right]\left[\frac{a(LaBr_4^-)}{a(Br^-)}\right]. \qquad (2)$$

Экспериментально измеренные при различных температурах константы равновесия реакции и результаты расчета энтальпии реакции с использованием третьего закона термодинамики представлены в табл. 1. Необходимые для вычислений термодинамические функции $LaBr_3$ в конденсированном состоянии и Br^- в газообразном состоянии взяты из [12] и [13] соответственно. Термодинамические функции $LaBr_4^-$ в состоянии идеального газа рассчитаны нами в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" (ЖРГО) по молекулярным постоянным, полученным в настоящей работе (см. ниже). Использованные в расчетах приведенные энергии Гиббса (Дж/(моль K)) и функции энтальпии (Дж/моль) аппроксимированы полиномами [13]

$$\Phi^\circ(T) = -(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T = f_0 + f\ln X + f_{-2}/X^{-2} + f_{-1}/X^{-1} + f_1 X + f_2 X^2 + f_3 X^3, \qquad (3)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = T(f - 2f_{-2}/X^2 - f_{-1}/X + f_1 X + 2f_2 X^2 + 3f_3 X^3), \qquad (4)$$

где $X = T/10^4$. Коэффициенты полиномов (3) и (4) представлены в табл. 2. Как видно из табл. 1, величины энтальпии реакции (I), полученные в равновесных условиях и в условиях испарения с открытой поверхности монокристалла, отличаются друг от друга.

Наибольшее различие наблюдается для измерений, выполненных в режиме ЭЯ при температурах, превышающих температуру плавления трибромида лантана (T_m = 1061 K [12]). При этом проявляется систематический ход величин $\Delta_r H^\circ$ (0 K). Данное различие имеет, на наш взгляд, вполне очевидное объяснение. Как сказано выше, измере-

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты расчета энтальпии реакции (I)

T, K	$-\ln K_p$	$-\Delta_r\Phi°(T)$, Дж/(моль K)	$-\Delta_r H°(0\ K)$, кДж/моль
Режим ЭЯ			
1007	7.82	103.3	38.6
1010	7.85	103.2	38.3
1016	7.94	103.1	37.7
1018	7.83	103.1	38.6
1025	7.59	102.9	40.8
1030	8.09	102.8	36.6
1032	7.79	102.8	39.2
1035	7.91	102.8	38.3
1038	8.32	102.7	34.8
1046	7.90	102.5	38.5
1051	8.40	102.4	34.2
	среднее	37.8 (35.2)	
1076	*8.40*	*101.3*	*33.8*
1094	*7.49*	*100.1*	*41.4*
1113	*6.96*	*98.8*	*45.6*
1125	*6.74*	*98.1*	*47.3*
1135	*6.19*	*97.5*	*52.2*
1157	*5.09*	*96.1*	*62.2*
Режим ОП			
1027	9.58	102.9	23.9
1043	9.82	102.6	21.9
1048	10.34	102.5	17.3
	среднее	21.0 ± 10 (18.4 ± 10)	

Примечание. Курсивом выделены измерения, выполненные выше точки плавления (T_m = 1061 K). Со знаком ± приведена общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в термодинамических функциях и статистичекую погрешность, соответствующую 95% доверительному интервалу. В скобках приведены средние значения $\Delta_r H°(298.15\ K)$.

ние равновесных концентраций галоген-анионов осложнено вкладом эмиссии этих ионов с наружной поверхности ячейки. Микроколичества исследуемого вещества в виде тонких пленок появляются на крышке ячейки в результате поверхностной диффузии изучаемого галогенида из внутренней полости ячейки на ее поверхность непосредственно через эффузионное отверстие. Данный эффект становится особенно заметным, если изучаемое вещество в ячейке находится в расплавленном состоянии. Это отчетливо проявляется в наблюдающемся систематическом ходе величин $\Delta_r H°$ (I) в случае режима ЭЯ для температур выше температуры плавления. Такое изменение $\Delta_r H°$ (I) является следствием увеличения вклада "поверхностных" ионов в измеряемый сигнал ионов Br^-.

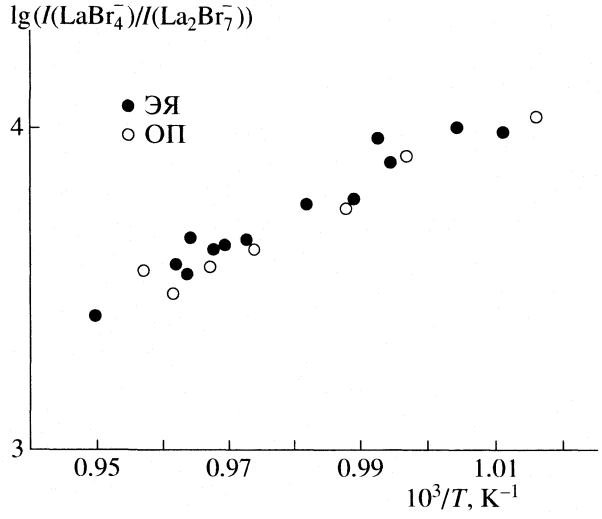
В случае режима ОП при соблюдении инструментальных приемов устранения регистрации "посторонних" анионов брома – создания дефокусирующих условий вытягивания ионов и коллимация ионного пучка – появляется дополнительное методическое преимущество. Бóльшая поверхность кристалла по сравнению с площадью эффузионного отверстия в ячейке обеспечивает, по сути, идеальную коллимацию, полностью устраняя регистрацию "поверхностных" ионов. Однако при этом возникает вопрос, связанный с установлением ионно-молекулярного равновесия, в частности реакции (I), на открытой поверхности кристалла.

Прежде всего, здесь уместно отметить, что применение в данном случае методики обращения полярности вытягивающего электрического поля [14] продемонстрировало, что за время обращения накопления ионов Br^- на поверхности не происходит. Это, в частности, исключает рассмотрение дислокаций, выходящих на поверхность кристалла [15], в роли источников бром-анионов. Поэтому, по всей вероятности, адионы Br^- продуцируются непосредственно на поверхности, как и адмолекулы $LaBr_3$, при отрыве от кинков – изломов ступеней испарения. Если представить, что ионы $LaBr_4^-$ и $La_2Br_7^-$ – гомологи ряда $La_nBr_{3n+1}^-$ – образуются путем последовательного присоединения адмолекул $LaBr_3$ к адиону Br^-, то важным свидетельством в пользу установления равновесия может служить одинаковое соотношение токов $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ в режимах равновесной и свободной сублимации. Температурная зависимость данного соотношения приведена на рисунке. Из рисунка видно, что в пределах погрешности измере-

Таблица 2. Значения параметров полиномов (3) и (4)

Соединение	f_0	f	f_{-2}	f_{-1}	f_1	f_2	f_3
$LaBr_3$(кр.)	106.729	1.135	0.013	–2.004	1703.372	–6351.800	13150.268
$LaBr_4^-$	716.814	107.119	–8.778	0.553	12.887	–38.922	57.311

Примечание. При расчете термодинамических функций иона $LaBr_4^-$ в газообразном состоянии в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" электронный вклад принят равным нулю (статистический вес основного электронного состояния иона La^{3+} равен 1). Вклад в термодинамические функции возбужденных электронных состояний не учитывался. Погрешности в функциях энергии Гиббса приняты равными при T = 1000 K: ±3 ($LaBr_3$(кр.)), ±14 ($LaBr_4^-$), Дж/(моль K).



Зависимость отношения токов $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ от обратной температуры в режимах ЭЯ и ОП.

ний величина $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ практически неизменна при переходе от режима ЭЯ к режиму ОП.

Другим убедительным доказательством установления равновесия может служить сравнение термодинамической стабильности газообразных ионов $LaBr_4^-$, полученной по экспериментальным данным и по результатам расчетов современными методами квантовой химии.

Теоретическое исследование

Теоретически стабильность иона $LaBr_4^-$ может быть проанализирована посредством расчета энтальпии реакции, определяющей сродство молекулы $LaBr_3$ к бром-аниону

$$LaBr_4^- \longrightarrow Br^- + LaBr_3. \qquad (II)$$

Неэмпирические расчеты для иона $LaBr_4^-$ и молекулы $LaBr_3$ проведены с использованием теории функционала электронной плотности в варианте DFT/B3LYP [16–18] по версии PC GAMESS [19] программы GAMESS [20]. В состав атомных остовов, описанных при помощи релятивистских эффективных потенциалов [21–23], были включены электроны на орбиталях $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}$ (Br, La) и $4s^24p^64d^{10}$ (La). Непосредственно учитываемые в расчете электроны описаны валентно-трехэкспонентными базисами (pVTZ) (*7s6p5d*/*5s4p3d*) – La [22] и (*14s10p2d1f*/*3s3p2d1f*) – Br [24], дополненными поляризационными функциями *f*-типа на атоме La (*5f*/*3f*) [25] и одноэкспонентными наборами диффузных *s*-, *p*-, *d*- и *f*-функций на атоме Br [24]. Параметры псевдопотенциалов и базисов взяты из базы данных [26].

Расчеты молекулярных параметров иона $LaBr_4^-$ выполнены для тетраэдрической конфигурации ядер симметрии T_d. Для молекулы $LaBr_3$ рассмотрены две геометрических конфигурации: плоская симметрии D_{3h} и пирамидальная симметрии C_{3v}. Оптимизация геометрических параметров, расчет силовых постоянных и частот нормальных колебаний выполнены с использованием методов, реализованных в программе GAMESS.

Результаты расчетов молекулярных параметров молекулы $LaBr_3$ и аниона $LaBr_4^-$ представлены в табл. 3. Согласно полученным нами данным минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы $LaBr_3$ отвечает пирамидальная структура симметрии C_{3v}. Плоская конфигурация симметрии D_{3h} соответствует на ППЭ седловой точке первого порядка. Следовательно, величина относительной энергии плоской структуры определяет высоту барьера инверсии молекулы $LaBr_3$, составляющую по нашим данным всего 9 Дж/моль.

Строение молекулы $LaBr_3$ весьма интенсивно изучалось на протяжении нескольких десятилетий. Подробный анализ имеющихся результатов как экспериментальных, так и теоретических исследований структуры молекулы $LaBr_3$ проведен авторами [27]. Неэмпирическое изучение строения и энергетической стабильности иона $LaBr_4^-$ методами SDTQ–MP4 и CISD + Q проведено в работе [28]. Вычисленные нами значения геометрических параметров и частот нормальных колебаний молекулы $LaBr_3$ и аниона $LaBr_4^-$ близки к величинам, рекомендованным в [27] и к полученным авторами [28] (см. табл. 3).

Помимо реакции (II) нами дополнительно рассчитаны энергии гетеролитического распада иона $LaBr_4^-$ и молекулы $LaBr_3$:

$$LaBr_4^- \longrightarrow La^{3+} + 4Br^-, \qquad (III)$$

$$LaBr_3 \longrightarrow La^{3+} + 3Br^-. \qquad (IV)$$

Данный расчет выполнен, прежде всего, для того, чтобы вычислить значение ошибки в энергиях диссоциации ($\Delta_r E$), возникающей вследствие неучета суперпозиции базисных наборов (BSSE) при расчете величин полных энергий продуктов реакций (II)–(IV). Учет BSSE для реакций (III) и (IV) проведен с использованием широко известного метода "противовеса", а для реакции (II) по методике, изложенной в [28]. Авторы [28] предложили вычислять величину BSSE следующим образом: рассчитать $\Delta_r E$ (II) по циклу Гесса с использованием величин $\Delta_r E$ (III) и $\Delta_r E$ (IV), полу-

Таблица 3. Межъядерные расстояния (R_e(La–Br), Å), частоты колебаний (ω_i, $см^{-1}$) и интенсивности полос в ИК-спектре (A_i, км/моль, указаны в скобках) молекулы $LaBr_3$ и аниона $LaBr_4^-$

Источник	Метод	Структура	R_e	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
			$LaBr_4^-$				
Наши данные	DFT/B3LYP	T_d	2.845	165	39	196(196)	50(7)
[28]	SDTQ-MP4	T_d	2.825	172	40	208(220)	49(9)
	CISD + Q	T_d	2.833	172	40	206(238)	51(12)
			$LaBr_3$				
Наши данные	DFT/B3LYP	D_{3h}	2.765	187	8*i*	233(163)	44(3)
		C_{3v}	2.764	187(0.5)	10(20)	233(162)	44(3)
			119.5				
[27]		C_{3v}	2.689 ± 0.020	207 ± 10	30 ± 10*	232 ± 5*	57 ± 10
			118.0 ± 2.0				

Примечание. Частоты приведены в соответствии со следующими колебательными представлениями: $LaBr_4^-$, симметрия T_d, $\Gamma_{vib} = a_1 + e + 2t_2$; $LaBr_3$, D_{3h}, $\Gamma_{vib} = a_1' + a_2'' + 2e'$; $LaBr_3$, C_{3v}, $\Gamma_{vib} = 2a_1 + 2e$. Курсивом выделены значения валентного угла α_e (BrLaBr) в градусах; звездочкой отмечены экспериментальные значения частот колебаний (см. обзор [27] и ссылки в нем).

ченных с учетом BSSE; сравнить величины $\Delta_r E$ (II), рассчитанные по циклу Гесса и непосредственно по величинам полных энергий продуктов и исходных веществ, входящих в реакцию (II).

Вычисленные значения энергий реакций (II)–(IV), представленные в табл. 4, показывают, что учет BSSE приводит к весьма незначительному изменению (~1 кДж/моль) энергий рассмотренных реакций. Это указывает на достаточную полноту применяемых нами базисных наборов. По-видимому, использование нами более широких и полных базисов является основной причиной расхождения теоретических значений молекулярных параметров, полученных в настоящей работе и авторами [28] (см. табл. 3 и 4).

В табл. 4 приведено значение энтальпии реакции (II) при T = 0 K. Перерасчет для T = 298.15 K привел к незначительному возрастанию энтальпии реакции (на 0.1 кДж/моль) и к величине $\Delta_r H°$ (298.15 K) = 303 кДж/моль. Использованные для пересчета функции $[H°(T) - H°(0)]$ рассчитаны в приближении ЖРГО. Отметим, что для молекул $LaBr_3$ использование данного приближения недостаточно корректно, так как имеющиеся в литературе и полученные нами данные указывают на то, что инверсионный потенциал молекулы $LaBr_3$ сильно отличается от гармонического. Подробно этот вопрос рассмотрен в [29] на примере родственных молекул LaF_3 и $LaCl_3$. Авторами [29] показано, что функции $[H°(T) - H°(0)]$, вычисленные в приближении ЖРГО и методом непосредственного суммирования колебательных уровней энергии, полученных при решении колебательного уравнения Шредингера, отличаются при T = = 298.15 K на 0.6 кДж/моль. Для T = 1000 K это расхождение достигает ~2 кДж/моль [29]. По-видимому, и в случае молекулы $LaBr_3$ можно ожидать аналогичных по величине погрешностей при применении приближения ЖРГО.

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов

Комбинация энтальпии реакции (I), полученной в режиме ОП, с энтальпией сублимации трибромида лантана $\Delta_s H°$ (298.15 K) = 320 ± 10 кДж/моль (определена в отдельном эксперименте) приводит к величине энтальпии реакции (2), равной $\Delta_r H°$ (298.15 K) = 302 ± 10 кДж/моль. Данная величина хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 303 кДж/моль. Это может служить подтверждением установления равновесия реакции (I) на поверхности монокристалла. Аналогичная ве-

Таблица 4. Значения энергий ($\Delta_r E$), энтальпий реакций ($\Delta_r H°$), поправки на энергии нулевых колебаний ($\Delta_r ZPE$)

Источник	Реакция	$\Delta_r E$	$\Delta_r E_{BSSE}$	$-\Delta_r ZPE$	$\Delta_r H°(0)$
		$LaBr_4^-$			
Наши данные	(II)	305	304	1	303
	(III)	4087	4086	6	4080
[28]	(II)	326	320	1	319
		$LaBr_3$			
Наши данные	(IV)	3782	3781	4	3777

Примечание. Все величины в табл. 4 указаны в кДж/моль; $\Delta_r E$ – энергии диссоциации, вычисленные без учета BSSE; $\Delta_r E_{BSSE}$ – энергии диссоциации, вычисленные с учетом BSSE. В расчетах энергетических характеристик реакций, протекающих с участием молекулы $LaBr_3$, использованы данные, полученные для конфигурации симметрии C_{3v}.

личина, полученная из измерений в режиме ЭЯ, равная 285 кДж/моль (использована величина $\Delta_f H°$ (I) = – 37.8 кДж/моль, относящаяся к измерениям ниже температуры плавления трибромида лантана), отягощена систематической погрешностью, связанной с вкладом "поверхностных" ионов в измеряемую величину тока I (Br^-) (см. выше).

Энтальпия образования аниона $LaBr_4^-$

С привлечением литературных данных по энтальпиям образования трибромида лантана в кристаллическом состоянии $\Delta_f H°$ ($LaBr_3$, кр., 298.15 K) = = –904.4 ± 1.5 [30] и $\Delta_f H°$ (Br^-, г, 298.15 K) = = –219.037 ± 0.3 кДж/моль [13] получаем энтальпию образования аниона $LaBr_4^-$: $\Delta_f H°$ = ($LaBr_4^-$, г, 298.15 K) = – 1105 ± 14 кДж/моль.

Таким образом, проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования позволило с высокой надежностью определить энтальпию реакции отрыва бром-аниона от аниона $LaBr_4^-$: $\Delta_r H°$ (298.15 K) = 302 ± 10 кДж/моль. На примере трибромида лантана продемонстрировано, что изучение ионной сублимации монокристаллов открывает новую перспективную методику определения термохимических свойств отрицательных ионов. Энтальпия образования иона тетрабромида лантана $\Delta_f H°$ ($LaBr_4^-$, г, 298.15 K) = = –1105 ± 14 кДж/моль может быть рекомендована в качестве величины-стандарта при масс-спектрометрическом определении термохимических свойств отрицательных ионов галогенидов лантанидов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11. № 1. С. 59.
2. *Sidorova I.V., Gusarov A.V., Gorokhov L.N.* // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 1979. V. 31. P. 367.
3. *Sidorov L.N., Nikitin V.I., Skokan E.V., Sorokin I.D.* // Ibid. 1980. V. 35. P. 203.
4. *Сидоров Л.Н.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 625.
5. *Sidorov L.N., Zhuravleva L.V., Sorokin I.D.* // Mass Spectrom. Rev. 1986. V. 5. P. 73.
6. *Sidorov L.N.* // High Temp. Sci. 1990. V. 29. № 3. P. 153.
7. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
8. *Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н., Краснов К.С.* // Теплофизика высоких температур. 1975. Т. 13. № 4. С. 735.
9. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Краснов К.С., Божко Н.В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2880.
10. *Abramov S.V., Chilingarov N.S., Borshchevskiy A.Ya., Sidorov L.N.* // Int. J. Mass Spectrom. 2004. V. 231. P. 31.
11. *Кудин Л.С., Воробьев Д.Е., Гришин А.Е.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 199.
12. База данных ИВТАНТЕРМО-2006.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
14. *Butman M.F., Dabringhaus H.* // Surf. Sci. 2003. V. 540. P. 313.
15. *Dabringhaus H., Butman M.F.* // Ibid. 2004. V. 560. P. 167.
16. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
17. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
18. *Hertwig R.H., Koch W.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 345.
19. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
20. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
21. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1993. V. 85. P. 441.
22. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Ibid. 1989. V. 75. P. 173.
23. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 1431.
24. *Martin J.M.L., Sundermann A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114(8). P. 3408.
25. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
26. The Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, Developed and Distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and Founded by the U.S. Department of Energy.
27. *Kovacs A., Konings R.J.M.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. P. 377.
28. *Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 218.
29. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // Электронный журнал "Исследовано в России", 2002, С. 2086; http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/188.pdf
30. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 178.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 891–895

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.332.2:541.515

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОРМАМИДИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2008 г. **В. В. Туровцев*, Ю. Д. Орлов**, И. А. Петров**, А. Н. Кизин***, Ю. А. Лебедев*****

**Тверская государственная медицинская академия*

E-mail: TurTSMA@tversu.ru

***Тверской государственный университет*

E-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

****Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 05.02.2007 г.

Методом DFT B3LYP/6–311++G(3*df*, 3*pd*) исследованы геометрические, спектроскопические и термодинамические параметры радикала HNC(O)H. Установлено строение его конформеров. Проанализировано распределение электронной и спиновой плотностей. Рассчитана потенциальная функция внутреннего заторможенного вращения. Вычислены энтальпии разрыва связей O–H в молекуле HNC(OH)H и N–H в $H_2NC(O)H$.

Органические соединения, содержащие атомы N, O, C, относятся к наиболее распространенным в живой природе. Среди них формамид и его изомеры представляют особый интерес, так как являются важнейшими мономерами белков. В работе [1] нами проведено квантово-химическое исследование строения и свойств молекул изомеров формамида (I–V). В данной работе изучаются его радикальные производные – изомерные радикалы (VI, VII) (рис. 1).

Расчеты проведены методом DFT B3LYP в базисе 6–311++G(3*df*, 3*pd*); исследования электронной плотности выполнены в рамках теории Бейдера (модель атомов в молекулах AIM) [2–6] также с данным функционалом в базисе 6–311++G(3*d*, 3*pd*), использовался пакет программ GAUSSIAN 98 [4, 7]. Всем вычислениям предшествовала полная оптимизация геометрии соединений и переходного состояния (ПС) (погрешность полной энергии не более 10^{-8} а.е., градиентов (сил) не более 10^{-5} а.е./бор). Поиск ПС между конформерами HNC(O)H проводился методом квадратичного синхронного перехода (QST2). Заряды на эффективных (по терминологии AIM [2]) атомах рассчитывались через обобщенный атомный полярный тензор (GAPT) [3, 5, 8]

Для получения изомеров HNC(O)H использовались исходные молекулы $H_2NC(O)H$ (I) и HNC(OH)H (II–V) (рис. 1). Геометрические, термодинамические, спектроскопические и электронные свойства этих соединений изучены и описаны в [1].

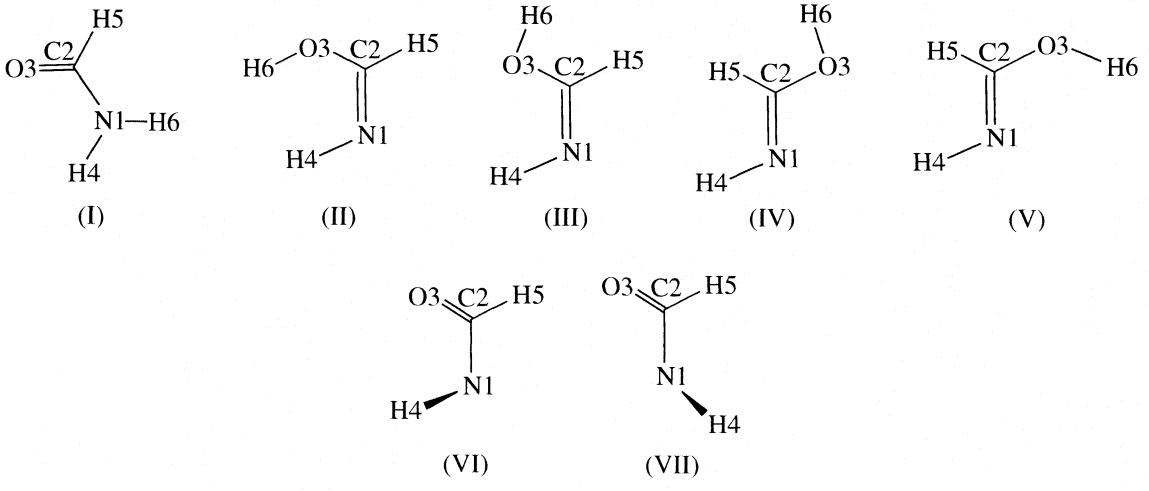


Рис. 1. Структурные формулы соединений I–VII.

Таблица 1. Геометрические параметры радикалов (длины связей в Å, углы в град., ПС – переходное состояние между структурами VI и VII)

Параметр	VI	VII	ПС
r(N–C)	1.36	1.39	1.39
r(N–H4)	1.02	1.02	1.03
r(C–O)	1.22	1.20	1.20
r(C–H5)	1.10	1.11	1.11
α(H4–N–C)	109.5	111.3	111.9
α(N–C–H5)	116.4	111.7	112.1
α(N–C–O)	121.0	125.9	124.7
α(O–C–H5)	122.1	122.7	123.0
φ(H4–N–C–O)	27.15	116.1	98.10
φ(H4–N–C–H5)	–161.1	–68.7	–86.74
φ(N–C–O, H5)	–171.3	–174.9	–175.3

Для того чтобы найти все изомеры радикала HNC(O)H, было проведено шесть оптимизаций геометрии с различными исходными конфигурациями. В качестве последних выбирались молекулы (изомеры I–V) с "отщепленным" водородом. Для I рассмотрены два случая – отрыв атома водорода H4 или H6, в молекулах II–V "отрывали" атом водорода H6 группы OH:

$$H_2NC(O)H \longrightarrow HNC(O)H + H, \quad (1)$$

$$HNC(OH)H \longrightarrow HNC(O)H + H. \quad (2)$$

Таким образом, оптимизация структуры радикала осуществлялась из шести исходных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что позволило получить информацию о значительной области ППЭ. В результате было установлено, что радикал HNC(O)H может существовать в виде двух различных конформеров (табл. 1). В случае (1) было получено два радикала – VI и VII. К этим же структурам привел и путь (2): из II и III был получен радикал VI, из IV и V – радикал VII. Радикал VII соответствует локальному минимуму, лежащему на ППЭ выше, чем VI, и отделенному от VI незначительным энергетическим барьером (см. ниже). Каждый из радикалов имеет оптический изомер, отличающийся только знаком двугранного угла φ(H4–N–C–O). Радикалы VI и VII неплоские, относятся к группе симметрии C_1, а локальная координация ядра –C< – пирамидальная (табл. 1). Длины связей в VI и VII практически равны таковым в I, наблюдается лишь небольшое удлинение связи C–N в VII по сравнению с VI и I (1.39, 1.36 и 1.36 Å соответственно), основное различие в валентных и двугранных углах.

Рассчитанные частоты колебаний с предварительным отнесением представлены в табл. 2. Масштабирование вычисленных гармонических частот ($\nu_р$) было проведено по соотношению, полученному в [1] при расчетах исходных молекул в том же приближении ($см^{-1}$):

$$\nu_м = 0.942\nu_р + 58.230. \quad (3)$$

Следует отметить близость расчетных масштабированных характеристических частот ($\nu_м$) валентного колебания ν(C=O) "амид I" [9] в VII (1706 $см^{-1}$) и в I (1747 $см^{-1}$), дающего наиболее интенсивную полосу в обоих случаях. Длины связей C=O также практически равны (1.21 Å в I, 1.22 Å в VI и 1.20 Å в VII). Для VI частота колебания ν(C=O) = 1485 $см^{-1}$ существенно отличается от аналогичных как в I, так и в II–V (1046–1067 $см^{-1}$). Длина связи (C–O) в II–V составляет 1.36 Å, а r(C=N) = 1.26 Å.

Наряду с различием в частотах наблюдается различие в распределении электронной плотности (получена в приближении AIM [2–6]) рассмат-

Таблица 2. Расчетные немасштабированные ($\nu_р$) и масштабированные ($\nu_м$) частоты радикалов ($см^{-1}$) и ИК-интенсивности (I, % по отношению к наиболее интенсивной полосе) с предварительным отнесением

VI				VII				ПС		
Отнесение	$\nu_р$	$\nu_м$	I	Отнесение	$\nu_р$	$\nu_м$	I	$\nu_р$	$\nu_м$	I
q(N–H4)	3427	3287	6.2	q(N–H4)	3432	3291	6.7	3437	3296	8.5
q(C–H5)	3043	2925	30.3	q(C–H5)	2844	2737	28.8	2874	2766	28.4
q(C=O)	1515	1485	28.4	q(C=O)	1749	1706	100	1747	1704	100
δ(O–C–H5)	1387	1365	5.2	δ(O–C–H5)	1367	1346	1.7	1373	1352	2.3
δ(C–N–H4)	1229	1216	2.8	смешанное	1114	1107	14.5	1131	1124	5.6
q(C–N)	1073	1069	32.7	q(C–N)	1000	1000	29.8	1010	1010	36.0
смешанное	946	950	36.7	δ(C–N–H4)	838	848	54.2	820	831	55.0
δ(N–C–O)	521	549	52.2	δ(N–C–O)	441	474	21.8	475	505	23.1
χ(C–N)	466	497	100	χ(C–N)	188	235	18.3	–	–	–

Обозначения: q – валентные колебания, δ – деформационные, χ – крутильные.

риваемых радикалов (табл. 3). Расчеты показали для I и II–V [2], а также для VI–VII существование "внутренней квазисвязи" [6] N–O, причем у наиболее устойчивого радикала VI порядок "квазисвязи" достигает довольно заметной величины 0.40 (в VII соответственно 0.25). Для сравнения ковалентный порядок связи [6] O–H в II–V равен 0.63–0.66. Анализ ковалентных порядков связей N–C, C–O и N–O и значений электронной плотности ρ в критических точках данных связей позволяет сделать вывод как для VI, так и для I [1] о сопряжении между электронными облаками связей N–C и C–O, которое приводит к выравниванию параметров электронной плотности этих связей.

Появление свободной валентности (при отрыве водорода) и связанное с этим перераспределение электронной плотности не затрагивает связи C–H5. Указанное перераспределение затрагивает те атомы, на которые приходится заметная доля спиновой плотности неспаренного электрона (табл. 1 и 3). Так, наблюдается резкое понижение заряда на атоме N в VII (–0.67 а.е.) и в VI (–0.73 а.е.) как по сравнению с N в I (–1.07 а.е.), так и в II–V (–1.03 – –1.07 а.е.). Неспаренный электрон в VII локализован на N, в VI делокализован в области ядер N и O (табл. 3). При этом в данных радикалах наблюдается обратная зависимость между избыточным зарядом на атомах и спиновой плотностью неспаренного электрона (табл. 3). Так, эффективный заряд на O в VI уменьшился до –0.98 а.е. (наименьший из всех соединений I–VII), спиновая плотность (s, нормированная на –1) данного атома равна –0.32. Для сравнения величина s на O в VII близка к нулю (–0.05), а заряд на O (–1.07 а.е.) мало отличается от значения для I–V (–1.09 – –1.13 а.е.). Величина заряда атома C (1.30–1.35 а.е.) в VI и VII занимает промежуточное положение между I (1.43 а.е.) и II–V (1.20–1.22 а.е.).

Распределение зарядов в радикалах VI и VII может быть представлено в виде $H^+N^-C^+(H^0)O^-$, а перераспределение электронной плотности можно схематично изобразить как $H^+ \longrightarrow N^- \longleftarrow C^+(H^0) \longrightarrow O^-$. Отметим, что аналогичное перераспределение зарядов характерно и для I. Анализ спиновой плотности неспаренного электрона в VII (табл. 3) дает структуру HN•C(O)H, где электрон локализован на N (s = –0.93). В случае VI указанная форма подходит меньше вследствие распределения спиновой плотности в отношении ~1:2 между кислородом (s = –0.32) и азотом (s = –0.73) и отсутствия на углероде (s = 0.07). Наличием сопряжения свободной валентности со связями C–N и C–O и соответствующей делокализацией неспаренного электрона "между" N и O можно объяснить бóльшую устойчивость VI по сравнению с VII (более глубокий минимум на ППЭ и меньшая величина $\Delta_f H^\circ_{298}$).

Таблица 3. Эффективные заряды атомов (Q, а.е.) и спиновые плотности (s) радикалов

Атом	Q			s		
	VI	VII	ПС	VI	VII	ПС
N	–0.73	–0.67	–0.68	–0.76	–0.93	–0.94
C	1.30	1.35	1.35	0.07	0.01	0.01
H4	0.34	0.36	0.37	0	0	0
O	–0.98	–1.07	–1.07	–0.32	–0.05	–0.035
H5	0.04	0.03	0.03	0	–0.04	–0.03

На рис. 2 показана потенциальная энергия внутреннего заторможенного вращения $V(\varphi)$ в рассмотренных радикалах вокруг связи C–N как функция двугранного угла φ(H4–N–C–O). Пунктирная кривая соответствуют аппроксимации $V(\varphi)$ рядом:

$$V(\varphi), \text{ кДж/моль} = \sum_{n=1}^{6} \frac{V_n}{2}(1 - \cos(n\varphi)), \qquad (4)$$

где $V_1 = 11.94$, $V_2 = 2.79$, $V_3 = 1.76$, $V_4 = -1.61$, $V_5 = -0.87$, $V_6 = 0.11$.

Сплошная линия – огибающая, построенная при интерполяции кубическими сплайнами. Глобальный минимум соответствует VI, небольшой локальный минимум – VII. Энергия VII на 9.1 кДж/моль выше, чем для VI. Высота барьера на пути превращения VII в VI составляет менее 1 кДж/моль. Наибольшее значение разности потенциальных энергий при φ = 180° равно 12.8 кДж/моль.

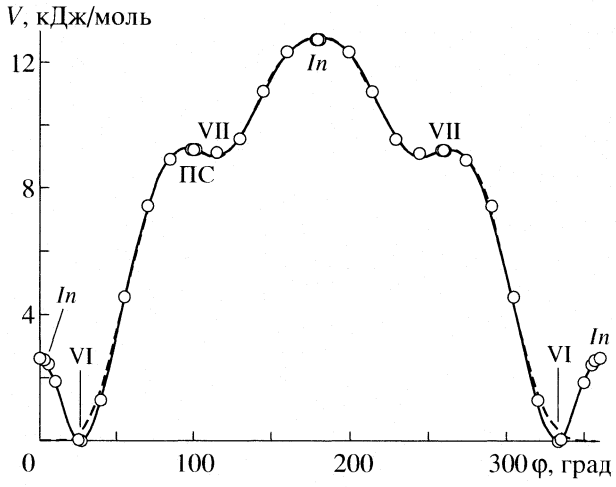


Рис. 2. Потенциальная кривая внутреннего вращения $V(\varphi)$ радикалов VI и VII. φ – двугранный угол H4–N–C–O, вращение происходит вокруг связи C–N; точки – расчет; пунктирная кривая соответствует аппроксимации по соотношению (4), сплошная – огибающая, построенная при интерполяции кубическими сплайнами по расчетным точкам; *In* – барьеры инверсии.

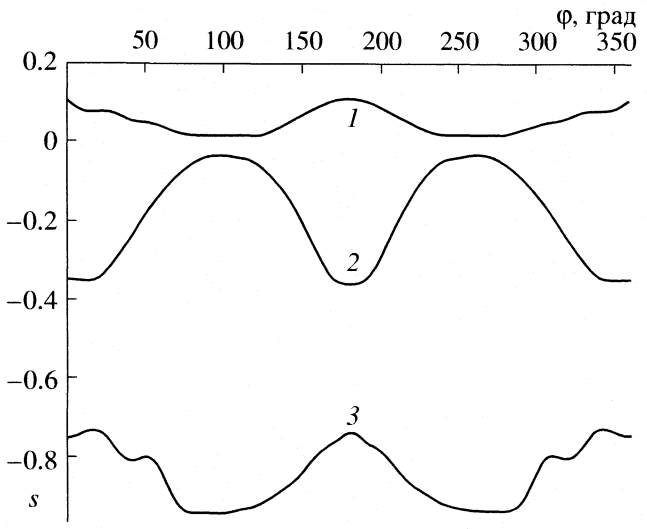


Рис. 3. Распределение спиновой плотности неспаренного электрона *s* в радикалах VI и VII в зависимости от угла внутреннего вращения φ(H4–N–C–O); *1* – спиновая плотность на атоме C, *2* – на атоме O, *3* – на атоме N.

На изображенной кривой есть также два максимума – при φ(H4–N–C–O) = 0 и 180°. Оба соответствуют плоскому строению и являются барьерами инверсии (*In*, рис. 2) пирамидальной структуры –C<. Высота барьера инверсии при 0° равна 2.7 кДж/моль по отношению к энергии структуры VI, высота барьера при 180° равна 3.6 кДж/моль по отношению к энергии структуры VII. Данные величины можно интерпретировать как оценочные значения барьеров инверсии узла –C< в VI и VII. Наличие второго из указанных максимумов означает, что не существует устойчивого изомера VII с φ(H4–N–C–O) = 180°. При этом энергия VII практически равна энергии ПС при φ(H4–N–C–O) = = 98.10°. Все указанные особенности отражает перераспределение спиновой плотности между атомами N, C, O при изменении угла φ (рис. 3). Оба барьера инверсии соответствуют его делокализации между N, C и O.

Таблица 4. Термодинамические характеристики радикалов: $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль; S°_{298} и $C_{p,298}$, Дж/(моль K); *a*, *b*, *c*, *d* – коэффициенты разложения (6)

Величина	VI	VII
$\Delta_f H^\circ_{298}$	41.7	47.2
S°_{298}	257.94	258.6
$C_{p,298}$	53.8	55.6
a	27.23	30.83
b	0.112	0.105
$c \times 10^{-5}$	–7.48	–6.92
$d \times 10^{-8}$	1.93	1.77

Примечание. С учетом смешения (рацемическая смесь) для VI значение S°_{298} = 263.71 Дж/(моль K).

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$ (табл. 4) определялась по соотношению

$$\Delta_f H^\circ_T = \left\{ E + E_п + E_{вр} + E_{кол} + E_{вн.вр} + RT - \right.$$
$$\left. - \sum_i n_i (E_i + E_{пi} + RT) \right\} + \sum_i n_i \Delta_f H^0_{T,i} \quad (5)$$

и уравнениям статистической механики [10]. В (5) E – энергия основного электронного уровня соединения, E_i – электронная энергия атома *i*-го вида, рассчитанная тем же методом и с тем же базисом, что и E; $E_п$ и $E_{вр} = (3/2)\,RT$ – вклады поступательного и вращательного движения соответственно, $E_{кол}$ – колебательная энергия молекулы (включая энергию нулевых колебаний), $E_{вн.вр}$ – энергетический вклад внутреннего вращения молекулы, $E_{пi}$ – поступательная энергия и n_i – количество атомов *i*-го вида, $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ – стандартная энтальпия образования атома *i*-го вида [11]. В (5) выражение в фигурных скобках есть энтальпия атомизации при данной температуре с обратным знаком. На основании значений частот колебаний, барьеров внутреннего заторможенного вращения и геометрического строения молекулы были определены (табл. 4) энтропия S°_{298}, теплоемкость C°_{p298} и ее температурная зависимость в интервале 298–1500 K, представленная в виде полинома:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (6)$$

На основании полученных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ радикалов и молекул [1] были рассчитаны энтальпии разрыва связей D_{298}(N–H) и D_{298}(O–H) (табл. 5) по стандартной формуле

$$D_{298}(\text{R–H}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{R}^\bullet) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}^\bullet) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RH}). \quad (7)$$

Величина $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}^\bullet)$ = 217.998 кДж/моль взята из [12]. Рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$(VI) = = 41.7 кДж/моль и энтальпии разрыва связи D_{298}(N–H) = 468.4 кДж/моль удовлетворительно согласуются (в пределах экспериментальной погрешности) с полученными на основании экспериментальных измерений ($(D_{298}(\text{N–H}))$ = 454.0 [12], $\Delta_f H^\circ_{298}$(VI) = 50 кДж/моль [13]).

Поскольку при нормальных условиях образовываться будет радикал VI, эксперимент не покажет различия в D_{298}(N–H6) и D_{298}(N–H4). Для II–V эксперимент может давать разброс в значениях

Таблица 5. Энтальпии разрыва связей (D_{298}(R–H), кДж/моль), рассчитанные по соотношению (7) и схемам (1 и 2)

Реакция	D_{298}(R–H)	Реакция	D_{298}(R–H)
I ⟶ VI (N–H6)	468.4	IV ⟶ VII (O–H6)	398.8
I ⟶ VII (N–H4)	473.9	V ⟶ VII (O–H6)	419.3
II ⟶ VI (O–H6)	399.5	IV ⟶ VI (O–H6)	393.3
III ⟶ VI (O–H6)	399.0	V ⟶ VI (O–H6)	413.8

D_{298}(O–H) в связи с наличием четырех конформеров. Поэтому экспериментальное значение D_{298}(O–H) будет средневзвешенной по концентрациям II–V оценкой для указанной смеси.

Проведенное исследование радикалов HNC(O)H показало наличие двух минимумов на ППЭ. Один из них соответствует устойчивому радикалу VI, а другой (VII) отвечает структуре, лежащей выше на ППЭ и отделеной от первого незначительным энергетическим барьером. У каждого радикала существует оптический изомер. Бóльшую стабильность VI можно объяснить делокализацией электронной плотности неспаренного электрона (сопряжением свободной валентности). Оптические изомеры каждого радикала отделены друг от друга барьерами инверсии пирамидальной структуры связей углерода. Величина барьера инверсии оценена как 3.6 кДж/моль. Разность $\Delta_f H^\circ_{298}$ радикалов можно интерпретировать как энергию сопряжения, равную 5.5 кДж/моль. Также отмечено перераспределение электронной плотности в радикалах, содержащих неспаренный электрон, по сравнению с исходной молекулой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Орлов Ю.Д.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2, С. 1.
2. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001, 528 с. (R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford. Oxford Univ. Press, 1990).
3. *Cioslowski J., Surjan P.R.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1992. V. 255. P. 9.
4. *Cioslowski J., Stefanov B.B.* // Mol. Phys. 1995. V. 84. P. 707.
5. *Cioslowski J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8333.
6. *Cioslowski J., Mixon S.T.* // Ibid. 1991. V. 113. P. 4142.
7. Gaussian 98 (Revision A.11), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
8. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
9. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца, М.: Большая российская энциклопедия, 1998. 792 с.
10. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехтеориздат, 1956. 420 с.
11. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
12. *Bodwell F.G., Zhang S., Zheng X.-M., Lin W.Z.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 117. P. 7092.
13. *Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 8. С. 1574.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 896–901

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.147.5:539.196.6

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ МОДЕЛЬНЫХ ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 2008 г. С. О. Адамсон*, А. И. Дементьев**

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

**Московский педагогический государственный университет

E-mail: adamson@phys016-2.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2007 г.

На примерах численного моделирования двух- и трехканальных одномерных систем рассмотрена интерференция резонансов и образование так называемых связанных состояний в континууме. Показано, что внутриканальные резонансы практически не взаимодействуют как друг с другом, так и с резонансами, образующимися при связывании открытого и закрытого каналов. Установлено, что интерференция двух резонансов, каждый из которых образуется при связывании открытого и закрытого канала, напротив, приводит, при выполнении соответствующих условий, к возникновению связанных состояний в континууме. Продемонстрирована достаточная надежность метода комплексного вращения как при расчетах изолированных резонансов, так и в случаях их связывания в комплекс.

Как известно, в спектрах возбужденных колебательно-вращательных состояний двухатомных молекул существуют автораспадные (резонансные) уровни, переход в которые приводит к безызлучательному распаду молекулы. Эти состояния характеризуются собственным временем жизни или шириной, связанными друг с другом как $\tau = \hbar/\Gamma$. В простейших случаях резонансные состояния образуются вблизи диссоциационных пределов за счет туннелирования сквозь центробежный барьер (в таком случае говорят о вращательной предиссоциации молекулы) или за счет неадиабатических взаимодействий электронных состояний, или, другими словами – за счет связывания открытых и закрытых каналов. Энергии и времена жизни изолированных резонансных уровней двухатомных молекул могут быть рассчитаны с достаточной точностью либо в рамках формализма теории рассеяния, либо при помощи методов, ориентированных именно на расчет резонансных состояний, – метода комплексного масштабирования (или вращения) и стабилизационного метода.

В свою очередь, неадиабатическое связывание электронных подсистем, имеющих близкие по энергии резонансные колебательно-вращательные состояния, в единую систему может приводить к интерференции (связыванию) изолированных резонансов в единый комплекс, в котором время жизни одного из взаимодействующих резонансов увеличивается, а другого – уменьшается. Один из вариантов построения общего формализма, рассматривающего как изолированные, так и связанные резонансы, был разработан Фешбахом [1, 2].

В соответствующих условиях интерференция может также приводить и к образованию резонансов с экстремально большими временами жизни, или так называемых связанных состояний в континууме (ССК) [3, 4]. Условия возникновения ССК разобраны Фридрихом и Винтгеном на примере перекрывания двух резонансов с близкими временами жизни (ширинами) для модельной системы, включающей два закрытых и один открытый канал [4]. Основным результатом этого исследования явилась демонстрация возможности возникновения в континууме стационарного состояния (с нулевой шириной) при связывании двух резонансов с близкими временами жизни.

Настоящая работа имеет перед собой две цели. В первую очередь, выяснить, ограничивается ли взаимодействие резонансов эффектами, рассмотренными ранее [3, 4], или взаимодействие резонансов с сильно различающимися временами жизни может приводить и к другим эффектам [2]. Во-вторых, на примерах модельных систем проверить, какой из существующих подходов следует использовать для расчетов систем интерферирующих резонансов – комплексного масштабирования или стабилизации. Проблема выбора метода возникает вследствие того, что в системах с несколькими взаимодействующими открытыми каналами пересечение стабилизированных и континуальных решений может приводить к систематическим ошибкам в параметрах интерферирующих резонансных состояний.

МЕТОД РАСЧЕТА

Теория техники внешнего комплексного масштабирования, а также варианты его численной реализации можно найти в работах [5–8]. Использованная же в настоящей работе вычислительная процедура отличается лишь незначительными деталями, позволяющими сократить время расчета на стадии поиска комплексных собственных значений. Вкратце, исходная система связанных уравнений имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + U_p(\rho) - E\right]\varphi_p(\rho) = \sum_{p\neq q}\beta_{pq}(\rho)\varphi_q(\rho), \quad (1)$$

где $\hbar$ – циклическая константа Планка, μ – масса частицы, $U_p(\rho)$ – потенциал. Функции $\beta_{pq}(\rho)$, зависящие от комплексного параметра (координаты) ρ, отвечают за связывание p- и q-каналов. При замене оператора кинетической энергии в системе уравнений (1) конечно-разностным аналогом приходим к задаче на комплексные собственные значения, причем матрица гамильтониана будет иметь блочный вид:

$$\begin{bmatrix} H_{pp} & \dots & H_{pq} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{qp} & \dots & H_{qq} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \varphi_p \\ \dots \\ \varphi_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dots & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_i - \Gamma_i/2 & 0 \\ 0 & 0 & \dots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \varphi_p \\ \dots \\ \varphi_q \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Недиагональные блоки H_{pq} имеют диагональный вид (3)

$$H_{pq} = \begin{bmatrix} \beta_{pq}(\rho_1) & 0 & 0 \\ 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{pq}(\rho_N) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где $\beta_{pq}(\rho_n)$, $(n = 1, N)$ – значение связывающей функции в n-ой точке эквидистантно интегрируемого интервала $[\rho_1, \rho_N]$. Структура диагональных блоков и формулы для матричных элементов их формирующих можно найти в [8]. Диагонализация итоговой матрицы гамильтониана проводилась при помощи численной процедуры, основанной на методе Арнольди [9]. Обсуждение основного источника численной неустойчивости данного подхода, возникающей из-за несоблюдения условия непрерывного продолжения волновой функции в комплексную плоскость в окрестности точки поворота, сделано ранее [6, 8]. В рассмотренных в настоящей работе случаях параметры численного интегрирования уравнения (1) выбраны таким образом, чтобы минимизировать возможную ошибку.

В некоторых из рассматриваемых ниже случаях наряду с комплексным масштабированием использован и стабилизационный метод. Для оценки энергий и ширин резонансов применялась методика, основанная на построении кривых плотности резонансных состояний [10, 11]. Практические примеры реализации этой техники можно найти в работах [8, 10–13], где показано, что данный подход позволяет получать параметры резонансов с достаточной точностью.

Проверка эффективности техники внешнего комплексного масштабирования проведена на ранее уже исследованной системе, состоящей из закрытого и открытого каналов [14]. Открытый канал имитировался убывающим экспоненциальным потенциалом $V_0(R)$, закрытый – потенциалом Морзе $V_a(R)$:

$$V_0(R) = A\exp(-\alpha(R - R_c)) + B,$$
$$V_a(R) = D[1 - \exp(-\beta(R - R_e))]^2, \quad (4)$$

где R – независимая переменная (координата), а A, B, D, α и β – параметры потенциалов $V_0(R)$ и $V_a(R)$. Причем параметры в выражениях (4а, б) задаются таким образом, что потенциальные кривые пересекаются между уровнями потенциала Морзе с квантовыми числами $v = 19, 20$ [14]. Недиагональный матричный элемент $V_{a0}(R)$, связывающий открытый и закрытый каналы, имел постоянную величину, равную 100 см$^{-1}$. Шаг интегрирования был положен равным 0.0025 Ангстрем, масса квазичастицы (μ) – 8.0 Астон.

Результаты расчетов энергий и ширин резонансных состояний представлены в табл. 1. Незначительные расхождения в величинах сдвигов уровней (т.е. разностей энергий резонансных и исходных связанных состояний закрытого канала) позволяют считать примененную технику внешнего комплексного масштабирования достаточно надежной. Отметим, что расчеты Моисеева дали другие значения энергии резонансов (см$^{-1}$): E_{16} = = 9235.712, E_{18} = 10290.946 [15]. Несовпадение этих результатов как с результатами наших расчетов, так и с данными [14], на наш взгляд, связано с использованием в работе [15] минимального базисного набора.

Интерференция резонансов была рассмотрена для трех случаев. В первую очередь исследованы системы двух резонансов, аналогичные (система А) рассмотренной в [4]. Кроме того, исследовались системы двух внутриканальных резонансов (Б) и системы с двумя резонансами разного типа – резонансом, возникающим при связывании открытого и закрытого каналов, и внутриканальным резонансом (В).

Таблица 1. Энергии связанных состояний осциллятора Морзе (E_v), резонансных состояний (E), полуширины резонансов (Г/2) и разности энергии связанных и резонансных состояний (Δ). Все величины приведены в $см^{-1}$

v	E_v	E	Г/2	Δ		
				а	б	в
0	347.572	347.484		−0.088	−0.087	−0.087
1	1031.291	1031.198		−0.093	−0.092	−0.092
2	1698.737	1698.637		−0.100	−0.099	−0.098
3	2349.741	2349.634		−0.107	−0.106	−0.107
4	2984.396	2984.280		−0.116	−0.114	−0.116
5	3602.873	3602.748		−0.125	−0.124	−0.125
6	4204.976	4204.839		−0.137	−0.136	−0.136
7	4790.675	4790.525		−0.150	−0.149	−0.149
8	5360.045	5359.880		−0.165	−0.165	−0.165
9	5913.030	5912.847		−0.183	−0.184	−0.183
10	6449.709	6449.504		−0.205	−0.207	−0.205
11	6970.067	6969.834		−0.233	−0.235	−0.232
12	7474.091	7473.823		−0.268	−0.272	−0.267
13	7961.805	7961.490		−0.315	−0.319	−0.314
14	8433.177	8432.795	0.00007	−0.382	−0.389	−0.378
15	8888.221	8887.735	0.00168	−0.486	−0.491	−0.476
16	9326.934	9326.256	0.02477	−0.678	−0.691	−0.644
17	9749.296	9748.253	0.21498	−1.043	−1.067	−1.032
18	10155.323	10153.965	1.01073	−1.358	−1.519	−1.365
19	10545.007	10544.561	2.15957	−0.446	−0.544	−0.445
20	10918.354	10919.605	1.28964	1.251	1.203	1.258
21	11275.361	11275.491	0.05687	0.130	0.126	0.125
22	11616.030	11616.454	1.22678	0.424	0.372	0.430
23	11940.365	11940.799	0.00035	0.434	0.426	0.418
24	12248.361	12248.865	0.91825	0.504	0.406	0.507
25	12540.022	12540.180	0.09071	0.158	0.163	0.156
26	12815.347	12816.126	0.43293	0.779	0.750	0.778
27	13074.338	13074.510	0.55150	0.172	0.143	0.175
28	13316.992	13317.327	0.01191	0.335	0.320	0.333
29	13543.312	13543.996	0.26236	0.684	0.663	0.684
30	13753.297	13753.692	0.47757	0.395	0.367	0.396
31	13946.947	13947.153	0.20309	0.206	0.189	0.206
32	14124.262	14124.654	0.00222	0.392	0.384	0.392
33	14285.242	14285.812	0.08746	0.570	0.561	0.569
34	14429.887	14430.434	0.23031	0.547	0.528	0.546
35	14558.197	14558.625	0.25740	0.428	0.410	0.428
36	14670.172	14670.519	0.18624	0.347	0.333	0.345
37	14765.811	14766.146	0.09891	0.335	0.326	0.335
38	14845.115	14845.478	0.03863	0.363	0.360	0.364
39	14908.083	14908.479	0.01066	0.396	0.395	0.396
40	14954.716	14955.135	0.00166	0.419	0.418	0.391
41	14985.012	14985.443	0.00006	0.431	0.431	0.409

Обозначения: а – расчет методом внешнего комплексного масштабирования, б – численное решение системы связанных уравнений [14], в – аналитическая оценка [14].

Параметры потенциалов V_a и V_b закрытых каналов для модельных систем, масса квазичастицы и потенциалы связывания открытого и закрытых каналов (V_{a0} и V_{b0}) взяты те же, что и для рассмотренной выше тестовой задачи [14]. Для моделирования внутриканальных резонансов в системах Б и В потенциал Морзе (4б) дополнен центробежным членом

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{J(J+1)}{R^2}, \quad J>0.$$

Для системы Б рассмотрены два варианта генерации внутриканальных резонансов, в первом центробежный член был взят с $J_a = J_b = 15$, во втором – с $J_a = 15$ и $J_b = 17$. Для моделирования внутриканального резонанса в системе В центробежный член был положен $J_b = 17$ и $J_b = 23$. Потенциалы связывания закрытых каналов положены одинаковыми ($V_{ab} = V_{ba} = 1$ см$^{-1}$) для всех рассматриваемых систем за исключением первой пары резонансов в системе Б. В этом случае связывающие потенциалы V_{ab} и V_{ba} ($V_{ab} = V_{ba}$) взяты равными 0.5 см$^{-1}$.

Интерференция имитировалась вертикальным сдвигом потенциала одного из закрытых каналов относительно другого [3–4]. В качестве параметра, регулирующего степень перекрывания резонансов, использовалась величина ΔE, определенная как разность сдвигов одного из резонансов в системе с включенным и выключенным взаимодействием между закрытыми каналами, так как при образовании связанной резонансной системы энергии резонансов, образующих комплекс, уже не совпадают с исходными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры взаимодействующих резонансов для системы двух закрытых и открытого каналов (случай А) с учетом их интерференции могут быть найдены из условия изменения фазы рассеяния в открытом канале [3, 4]. Итоговые выражения для энергий и ширин приведены ниже:

$$E_{1,2} = \frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2} \pm \left[\left(\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_b}{2}\right)^2 + W_{ab}^2\right]^{1/2},$$

$$\Gamma_{1,2} = \frac{1}{E_{1,2}}\left[W_{a0}^2 + W_{b0}^2 \pm \right. \tag{5}$$

$$\left. \pm \frac{((\varepsilon_a-\varepsilon_b)/2)(W_{a0}^2 - W_{b0}^2) + 2W_{a0}W_{b0}W_{ab}}{[((\varepsilon_a-\varepsilon_b)/2)^2 + W_{ab}^2]^{1/2}}\right].$$

Параметры ε_a, ε_b, W_{a0}, W_{b0} и W_{ab} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_a &= E_a + \langle\phi_a|V_{a0}G(E)V_{a0}|\phi_a\rangle|_{E=E_{1,2}},\\
\varepsilon_b &= E_b + \langle\phi_b|V_{b0}G(E)V_{b0}|\phi_b\rangle|_{E=E_{1,2}},\\
W_{a0} &= \sqrt{k}\langle\phi_a|V_{a0}|\phi_0\rangle, \quad W_{b0} = \sqrt{k}\langle\phi_b|V_{b0}|\phi_0\rangle,\\
W_{ab} &= \langle\phi_a|V_{ab}|\phi_b\rangle + \langle\phi_a|V_{a0}G(E)V_{b0}|\phi_b\rangle|_{E=E_{1,2}},
\end{aligned} \tag{6}$$

где $\varphi_{a,b,0}$ – волновые функции каналов, $E_{a,b}$ – энергии связанных состояний, $V_{a0,b0,ab}$ – потенциалы, связывающие каналы,

$$G(E) \equiv \left[E + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} - V_{00}(R)\right]^{-1}$$

и $k = (2\mu E)^{1/2}/\hbar$. Здесь необходимо отметить два существенных момента. Во-первых, выражения (5) получены в предположении слабой зависимости параметров (6) от энергии, что далеко не всегда верно [1–2], и, во-вторых, для вычисления параметров связанных резонансов необходимо знать матричные элементы (6). Это фактически означает, что для моделирования интерференционных эффектов в случае одномерной многоканальной задачи пригоден любой численный метод, позволяющий получать значения параметров близких по энергии изолированных резонансов с достаточной точностью.

При отсутствии взаимодействия между резонансами ($W_{ab} \longrightarrow 0$) выражения для ширин резонансов (5) сводятся к известной формуле Брейта–Вигнера для изолированных резонансов $\Gamma_{1,2}^a = 2W_{a0}^2/\varepsilon_a$, $2W_{b0}^2/\varepsilon_b$ с энергиями $E_{1,2}^\circ = \varepsilon_a$, ε_b [2–4]. При наличии взаимодействия в соответствии с (5) будет иметь место стабилизация (т.е. увеличение времени жизни, или уменьшение ширины) одного из резонансов и дестабилизация другого. При $W_{a0}W_{b0}W_{ab} > 0$ будем иметь $\Gamma_1 > \Gamma_2$ и обратное неравенство при $W_{a0}W_{b0}W_{ab} < 0$.

При сближении исходных резонансных состояний ($\varepsilon_a - \varepsilon_b \longrightarrow 0$) $E_{1,2} \longrightarrow (\varepsilon_a + \varepsilon_b)/2 \pm |W_{ab}|$ и $\Gamma_{1,2} \longrightarrow (1/E_{1,2})(W_{a0} \pm W_{b0})^2$. Если считать, что матричный элемент W_{ab} не обращается в нуль, то будет иметь место непересечение резонансов с минимальной разностью энергий $\Delta E_{1,2} = E_1 - E_2 = 2|W_{ab}|$ [4]. В случае, если при $\varepsilon_a - \varepsilon_b \longrightarrow 0$ этот матричный элемент будет стремиться к нулю, будет иметь место пересечение резонансов.

Строгое условие возникновения связанного состояния может быть выписано в форме [4]:

$$\varepsilon_a - \varepsilon_b = W_{ab}\left[\frac{W_{a0}}{W_{b0}} - \frac{W_{b0}}{W_{a0}}\right]. \tag{7}$$

Таблица 2. Параметры исходных резонансов, использованных для исследования интерференционных эффектов. Энергии (E) и полуширины ($\Gamma/2$) приведены в $см^{-1}$

E	$\Gamma/2$	E	$\Gamma/2$
		А	
9748.272	0.215	10544.585	2.160
10153.987	1.011	10544.585	2.160
10544.585	2.160	10544.585	2.160
		Б	
15009.213	0.204	15009.213	0.204
15009.213	0.204	15014.250	1.085
		В	
15014.250	1.085	10544.585	2.160
15026.100	0.398	10544.585	2.160

Подстановка (7) в выражения для ширин взаимодействующих резонансов (5) дает

$$\Gamma_{1,2} = \frac{1}{E_{1,2}}((W_{a0}^2 + W_{b0}^2) \pm (W_{a0}^2 + W_{b0}^2)),$$

т.е. ширина одного из взаимодействующих резонансов будет нулевой. Заметим, что если выполняется условие образования связанного состояния (7) и матричные элементы имеют близкие абсолютные величины $|W_{a0}| \approx |W_{b0}|$, то это приводит к упоминаемому выше случаю $\varepsilon_a - \varepsilon_b \longrightarrow 0$.

Численное моделирование взаимодействия резонансов для случая А было сделано методом внешнего комплексного масштабирования для трех пар резонансов как с близкими, так и сильно различающимися ширинами (табл. 2, рис. 1). Во всех рассмотренных задачах поведение резонансов в комплексе соответствует предсказываемому формализмом [14] – связанное состояние образуется вблизи точки с $\Delta E = 0$ вне зависимости от того, насколько различаются ширины исходных резонансов. При сильном различии ширин перекрывающихся резонансов наблюдается их пересечение вместо непересечения. Возможность этого эффекта нами уже обсуждалась выше.

Далее было смоделировано перекрывание двух внутриканальных резонансов (случай Б, рис. 2). Анализ интерференционных эффектов, аналогичный рассмотренному для случая А [3, 4], для подобных систем в литературе найден не был, поэтому мы ограничились лишь численным моделированием резонансной интерференции. В рассмотренных нами примерах эффекты взаимодействия сводятся к непересечению резонансов при отсутствии стабилизации/дестабилизации связанных резонансов, что указывает на отсутствие сколько-нибудь значительного связывания резонансов с дополнительным континуумом. Непересечение также имеет место и при взаимодействии резонансов для случая В (рис. 3), но сопровождается слабым (~5%) эффектом изменения ширин.

Для случая Б также проводились и стабилизационные расчеты. Результаты их близки к результатам комплексного масштабирования. Стабилизационный метод позволяет с достаточной точностью найти энергии резонансов даже непосредственно в области непересечения, но их ширины определяются гораздо хуже. Для других модельных задач стабилизационный подход не применялся ввиду его неэффективности, так как смещение одного из потенциалов закрытых каналов приводило к многочисленным квазипересечениям стабилизированных решений от двух разных континуумов, что не позволило определить энергии и ширины резонансных состояний.

Таким образом, для рассмотренных в настоящей работе примеров найдено, что связанные состояния в непрерывном спектре (ССК) возникают при интерференции резонансов, образующихся за счет связывания открытых и закрытых каналов. В тех случаях, когда ширины перекрывающихся резонансов сильно различаются, ин-

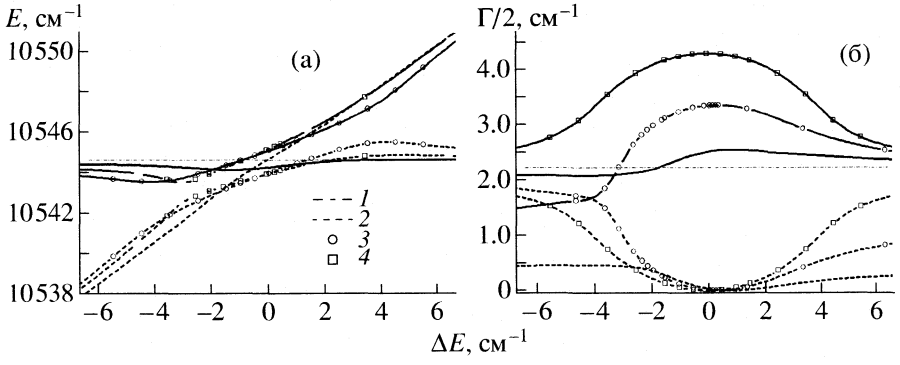


Рис. 1. Интерференция резонансов (случай А). Энергии (а) и полуширины (б) резонансов. Резонансы 1 обозначены штриховыми линиями, резонансы 2 – сплошными; штрихпунктирные линии соответствуют исходным параметрам неподвижного (второго) резонанса, *1* и *2* – первая пара, *3* – вторая, *4* – третья.

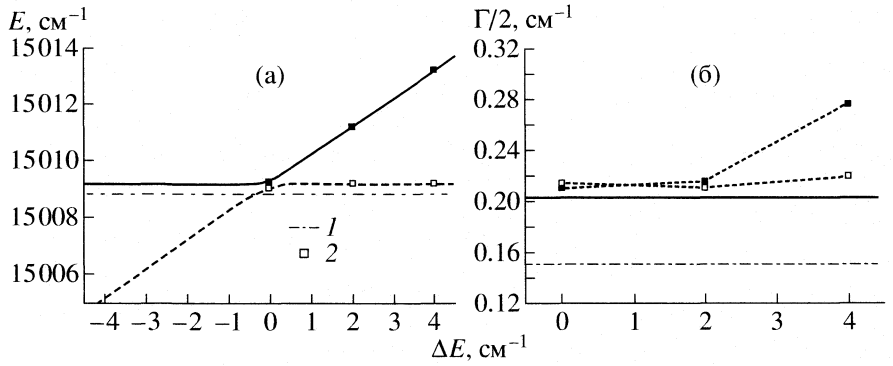


Рис. 2. Интерференция внутриканальных резонансов (случай Б). Энергии (а) и полуширины (б) резонансов в комплексе. Резонанс 1 обозначен штриховой линией, 2 – сплошной; штрихпунктирные линии соответствуют исходным параметрам неподвижного (первого) резонанса; *1* – первая пара, *2* – результаты стабилизации.

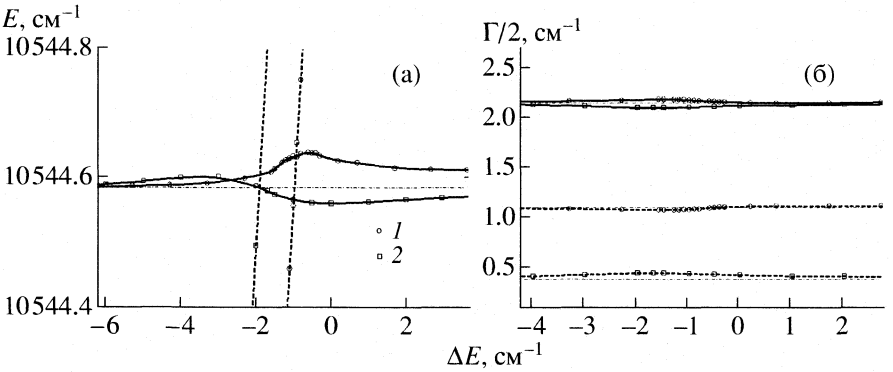


Рис. 3. Пересечение резонансов (случай В). Резонанс 1 обозначен штриховой линией, внутриканальный резонанс 2 – сплошной; штрихпунктирные линии соответствуют исходным параметрам неподвижного (второго) резонанса; *1* – первая пара резонансов, *2* – вторая.

терференция приводит к пересечению резонансов вместо непересечения. Эффект стабилизации одного из резонансов, аналогичный образованию связанных состояний в непрерывном спектре, существует и при интерференции с внутриканальными резонансами. Обе использованные техники численного моделирования резонансных состояний воспроизводят эффекты образования резонансного комплекса и ССК-состояний. Однако стабилизационный метод неудобен для исследования систем взаимодействующих резонансов, и в рассмотренных примерах его результаты систематически отличаются от результатов, полученных техникой комплексного вращения.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 06-03-32346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feshbach H.* // Ann. Phys. 1958. V. 5. P. 357.
2. *Feshbach H.* // Ibid. 1962. V. 19. P. 287.
3. *Friedrich H., Wintgen D.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 3964.
4. *Friedrich H., Wintgen D.* // Ibid. 1985. V. 32. P. 3231.
5. *Simon B.* // Phys. Lett. 1979. V. 71. P. 211.
6. *Turner J., McCurdy W.* // Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 127.
7. *Moiseyev N.* // Phys. Rep. 1998. V. 302. P. 211.
8. *Adamson S.O., Dement'ev A.I., Maleev V.V.* // J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 3731.
9. *Lehoucq R., Maschhoff K., Sorensen D., Yang Chao* // ARPACK: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods, http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/.
10. *Mandelshtam V.A., Ravuri T.R., Taylor H.S.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1932.
11. *Mandelshtam V.A., Taylor H.S., Ryaboy V., Moiseyev N.* // Phys. Rev. A. 1994. V. 50. P. 2764.
12. *Izmaylov A.F., Adamson S.O., Zaitsevskii A.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. V. 37. P. 2321.
13. *Izmaylov A.F., Shchegoleva L.N., Scuseria G.E., Zaitsevskii A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3933.
14. *Child M.S., Lefebvre R.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 4. P. 979.
15. *Moiseyev N.* // I. J. Quant. Chem. 1981. V. 20. P. 835.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 902–907

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783:541.1:539.21:535.37

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АРИЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ

© 2008 г. М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин, В. Г. Пак, В. В. Поликарпов, О. А. Яковлева

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда

E-mail:maxut@nursat.kz

Поступила в редакцию 16.02.2007 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования кластеров с участием жидкокристаллических соединений. Установлены характер расположения молекул в мезофазе и влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы, происходящие при фазовых переходах.

Нематические жидкие кристаллы на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов (АПЭФ) являются перспективным материалом для улучшения температурных характеристик жидкокристаллических устройств [1–3]. Дальнейшее совершенствование мезогенных свойств соединений невозможно без детализации процессов, происходящих в них. Методы статистической теории не позволяют в большинстве случаев воочию увидеть результаты изменений, происходящих в системах многих частиц. Кооперативные черты молекулярных процессов очень часто затушевываются сделанными приближениями. В этом смысле интересны методы молекулярной динамики, которые позволяют исследовать поведение всех молекул ансамбля.

Цель настоящей работы – исследования поведения мезогенных систем в присутствии подложки при изменении температуры и состава кластера методами молекулярной динамики.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для проведения данной работы использован известный набор программ GROMACS [4, 5], версии 3.2.1 [6], предназначенный для моделирования поведения молекулярных систем при изменении температуры и давления. Пакет программ получен на основе соглашения с ее разработчиками.

Учитывая, что исследуемые объекты находятся в жидком агрегатном состоянии, формирование кластера производилось путем размещения его в одной ячейке, что исключало задание периодических граничных условий [4–6]. При этом для его формирования создана специальная программа, позволявшая учитывать особенности расположения молекул в таком ансамбле.

При построении кластера учтены все экспериментальные и теоретические результаты исследований [1–3]: антипараллельное расположение соседних молекул [7] и характерное расположение уже в кристаллической фазе ЖК молекул (“голова к хвосту” либо “внахлест”) [7], что при наличии трансляционного движения в жидкой фазе может приводить к параллельному расположению бензольных колец соседних молекул. Расстояние между атомами ближайших молекул принято ~3–4 Å, что характерно для жидкостей [8].

В кластерах реализованы групповые концепции построения – T-coupling group и Freeze group [4–6]. Первой соответствовала основная часть кластера, которая подвергалась температурному воздействию, второй – молекулы подложки (внешняя грань кластера *YOX* – планарная ориентация, *ZXO* – гомеотропная, при этом во всех случаях в исходном состоянии продольные оси молекул располагались параллельно оси *OY*), которые оставались неподвижными во время эксперимента. Перед началом экспериментов с целью минимизации энергетического состояния сформированный кластер с подложкой отжигался в течение 1 пс при начальной температуре отжига.

Температурное воздействие осуществлялось по схеме Berendsen [9]. При проведении расчетов использован стандартный набор параметров GROMOS-96 (input.file) [6], учитывающий кулоновское и дисперсионное взаимодействие (максимальные радиусы взаимодействия и радиусы “отсечки” 0.85 нм).

Кластер после построения представлял собой куб с общим количеством атомов ~100000. Расчеты проводились с версией программы для двухпроцессорного компьютера. Отжиги проводились последовательным способом с возрастанием температуры, при этом конечный кластер при какой-либо температуре становился исходным для последующего отжига. Время отжига при конкретной температуре составляло 10 пс.

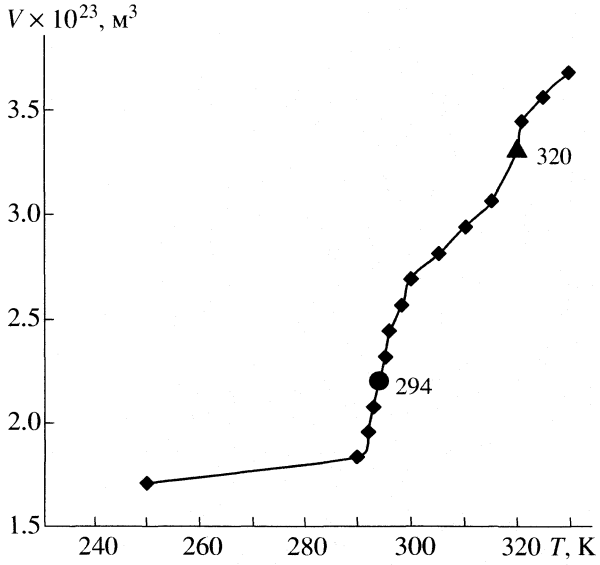


Рис. 1. Зависимость объема кластера, состоящего из молекул МББА, от температуры последовательного отжига.

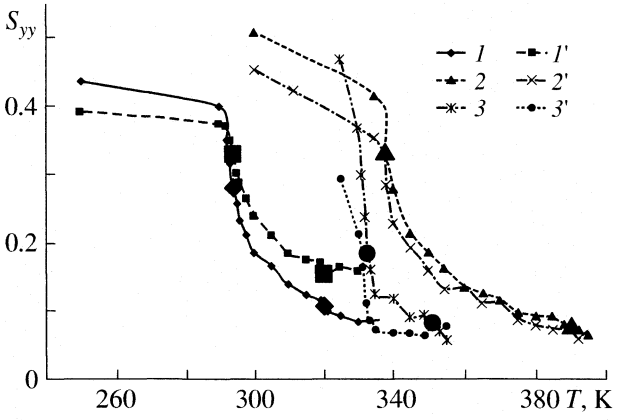


Рис. 2. Температурные зависимости S_{yy} для кластеров, состоящих из молекул МББА и АПЭФ и находящихся при планарной (*1*–*3*) и гомеотропной (*1'*–*3'*) ориентациях: МББА (*1*, *1'*), ФЭХ (*2*, *2'*), ФЭК (*3*, *3'*).

Для получения сведений об упорядоченности создан ряд программ (авторы М.Е. Агельменев, С.М. Братухин). Направление молекул во всех программах задавалось в пространстве с помощью единичных векторов, определяемых двумя атомами, лежащими на их продольной оси. При расчете величины степени упорядоченности S использована как модель ЖК цилиндрической симметрии, так и случай более низкой симметрии, когда степень упорядоченности представляет собой тензор [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функция распределения $D(\alpha)$ соответствовала количеству пар молекул, находящихся при заданном угле α по отношению друг к другу. Вычисление $D(\alpha)$ осуществлялось путем задания радиуса области, в которой находятся исследуемые молекулы. Аналогичные вычисления проводятся для всех молекул кластера. Повторное включение одной и той же пары исключалось. Необходимо отметить, что последующая обработка зависимости этой функции от угла осуществлена с помощью специальной программы, написанной на Delphi 7.0. Кривые зависимости представлены в полярных координатах. Осью отсчета угла служила ось ординат: от нее по часовой стрелке отсчитывался угол от 0° до 90°, против часовой стрелки от нее – от 180° до 90°. В работе приведены кривые $D(\alpha)$ для радиуса области в 32 Å, сравнимой с продольной длиной исследуемых молекул. В целом кривые, построенные для различных радиусов, отражают особенности изменения представленных в работе зависимостей. В случае радиуса в 4 Å кривые представляют ломаные.

Следующая программа вычисляла величину информационной энтропии S кластера, так как число молекул в кластере было конечно. Зная полное распределение положения молекул, определяли по формуле Шеннона [11] величину S для кластера после каждой температуры отжига.

Помимо созданных программ в самом пакете Gromacs имелась возможность вычислять энергию кластера, объема и распределения давления внутри кластера [6].

В качестве объекта исследований использованы кластеры, состоящие из молекул модельного соединения 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (температура плавления – 294 K, температура просветления – 320 K [12], $\Delta\varepsilon = -0.56$[13]) (МББА), полярное соединение фенилпропаргилового эфира *n*-хлорфенола (температура плавления – 338 K, температура просветления – 390 K, $\Delta\varepsilon = -0.81$ [2]) (ФЭХ) и неполярное – фенилпропаргиловый эфир *n*-крезола (температура плавления – 333 K, температура просветления – 351 K, $\Delta\varepsilon = -0.35$) (ФЭК). Для уменьшения влияния граничных условий были использованы следующие размеры исследуемого кластера: МББА – (13 × 13 × 13 молекул), ФЭХ – (14 × 14 × 17 молекул), ФЭК – (13 × 13 × 17 молекул). Соединение МББА имеет отрицательные значения величины анизотропности диэлектрической проницаемости, как и соединения ФЭХ и ФЭК [1–2].

Проведен сравнительный анализ результатов исследования изменений объема V, давления, распределения молекул D, величины степени упорядоченности S, информационной энтропии при последовательных отжигах для кластеров, различающихся составом.

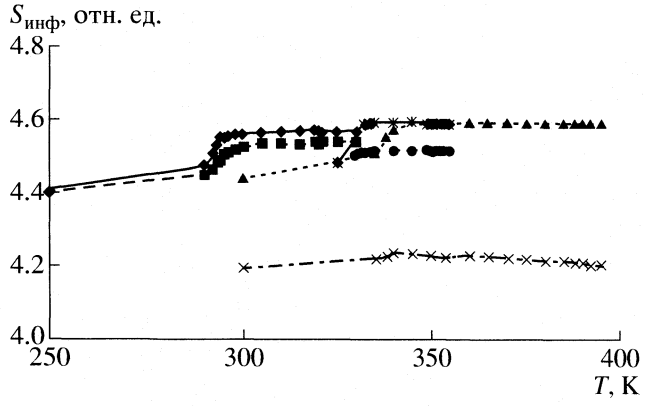


Рис. 3. Температурные зависимости информационной энтропии $S_{инф}$ для кластеров, состоящих из молекул МББА и АПЭФ и находящихся при планарной и гомеотропной ориентациях. Обозначения см. рис. 2.

Результаты проведенных исследований приведены на рис. 1–4 и в таблице. Выделенные точки на кривых соответствуют температурам фазовых переходов.

В таблице представлены результаты изменений объема ячеек при различных ориентациях подложки, в которых помещался кластер, состоящий из молекул ФЭХ и ФЭК, а на рис. 1 представлена кривая зависимости изменения V ячейки от температуры для случая кластера, состоящего из молекул МББА при планарной исходной ориентации его относительно подложки. Как видно из представленных данных, в области фазовых переходов на кривой наблюдаются перегибы. Подобная картина характерна для исследованных кластеров при всех ориентациях относительно подложки, за исключением кластера с МББА в случае гомеотропной ориентации. Однако, как показали проведенные оценки изменения объема посредством его вычисления по максимальным значениям координат, общая тенденция изменения V, наблюдаемая на рис. 1, сохраняется.

Значения объема ячейки, в котором находятся кластеры с молекулами ФЭК и ФЭХ, при различных температурах отжига (I и II – планарная и гомеотропная ориентации соответственно)

T, K	$V\times10^{27}$, м^3 (I)	$V\times10^{27}$, м^3 (II)	T, K	$V\times10^{27}$, м^3 (I)	$V\times10^{27}$, м^3 (II)
ФЭК			ФЭХ		
325	16021.48	18462.97	300	64174.29	66093.23
330	16683.65	20890.36	335	64129.75	68176.74
331	17273.79	23263.74	338	64126.98	70262.89
332	17851.66	25627.55	340	64133.39	72332.66
333	18412.78	27981.05	345	64134.22	74395.13
334	18996.67	30326.09	350	64134.38	76513.24
335	19565.1	32669.02	354	64131.8	78587.25
340	20129.94	34981.83	360	64132.92	80636.91
345	20698.81	37336.84	365	64138.53	82700.02
349	21266.36	39673.8	370	64137.98	84802.65
350	21840.42	41974.03	375	64137.59	86886.3
351	22400.33	44279.62	380	64137.85	88947.83
352	22968.58	46623.18	385	64138.77	90992.3
353	23533.96	48968.3	388	64137.45	93025.47
355	24111.93	51288.74	390	64138.62	95141.19
			392	64139.61	97239.68
			395	64141.52	99336.18

Как видно из таблицы, при планарной ориентации подложки изменения V более значительны в случае молекул ФЭК и МББА (см. рис. 1). Это, по-видимому, объясняется более сильным межмолекулярным взаимодействием в кластерах с ФЭХ из-за полярности последних, чему соответствуют более высокие значения температур фазовых переходов у ФЭХ. Различие в изменении V между кластерами становится не столь заметным при гомеотропной ориентации. Исследования температурной зависимости давления в кластерах позволили установить различие в направлениях, в которых происходило его изменение. Отрицательные значения давления для кластеров с МББА наблюдались в направлении OZ, с ФЭХ – OX, с ФЭК – OZ и OX при планарной ориентации, в случае же гомеотропной – с МББА и ФЭХ – OZ и OX, с ФЭК – OX. Это позволяет предположить, что более интенсивное расширение V при гомеотропной ориентации обусловлено отсутствием неподвижной грани в плоскости YOX. Изменения давления внутри исследуемых кластеров от температуры отжига имеют сложный характер, что может быть обусловлено различной интенсивностью межмолекулярного взаимодействия относительно расположения взаимодействующих молекул.

На рис. 2 представлены кривые зависимости степени упорядоченности S_{yy} [10] исследуемых кластеров при различных ориентациях молекул относительно подложки от температуры отжига. Эти величины вычислены для случая более низкой симметрии, чем цилиндрическая, имеют тензорный характер [10]. Величины S_{xx} и S_{zz} имели отрицательные значения, и сумма всех составляющих S равнялась нулю [10]. Как видно на рис. 2, кластеры с молекулами МББА и ФЭХ проявляют большую упорядоченность, чем кластер с ФЭК. При гомеотропной ориентации наблюдается небольшое возрастание S_{yy} для молекул МББА и ФЭХ по сравнению с планарной ориентацией, для ФЭК – обратная зависимость. Расчеты проводились для молекул всего кластера, что объясняет ненулевые значения S_{yy} при температурах просветления.

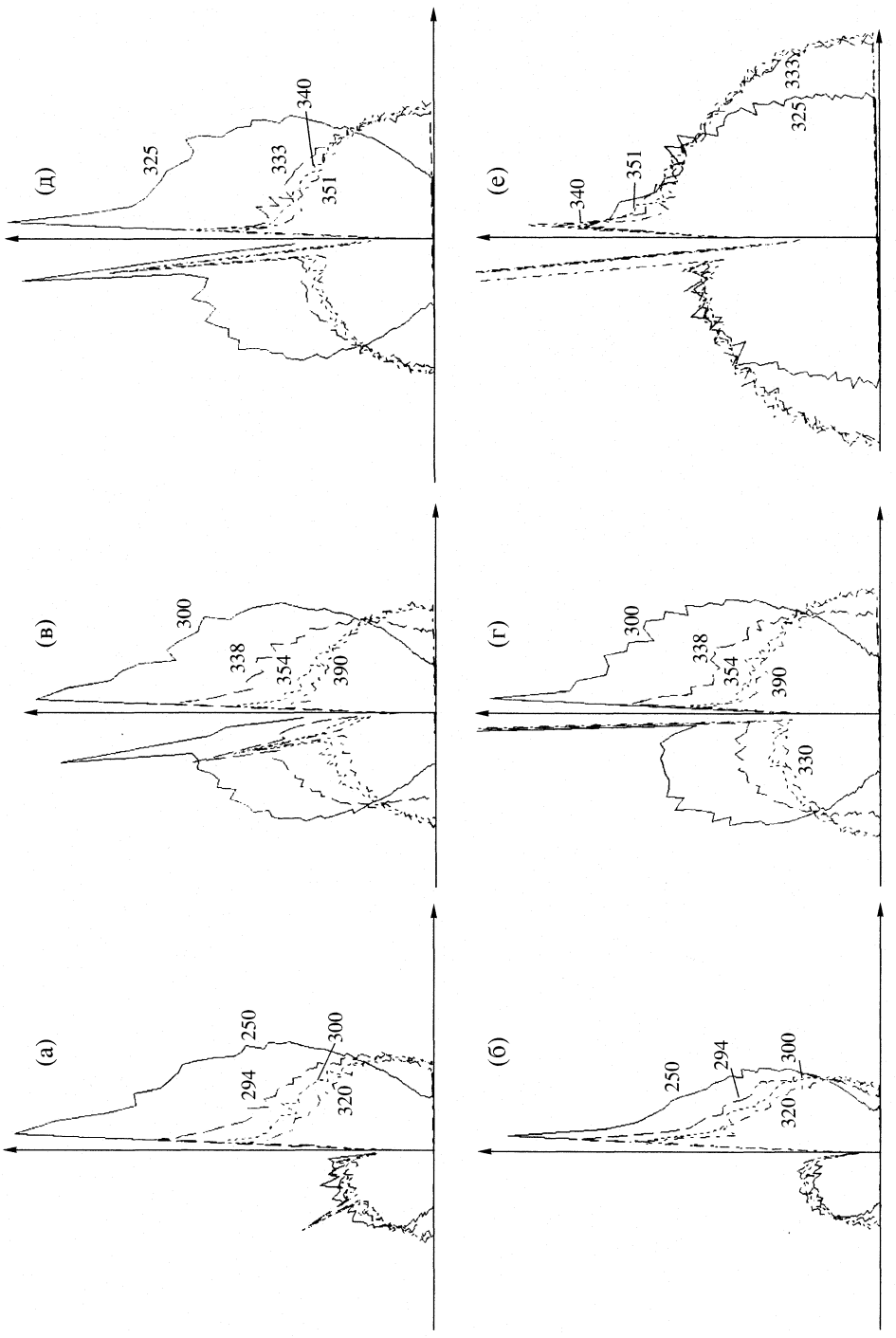


Рис. 4. Функции распределения $D(\alpha)$ молекул в кластерах: а, б – МББА (250, 294, 300, 320 К, в, г – ФЭХ (300, 338, 354, 390 К) и д, е – ФЭК (325, 333, 340, 351 К) при планарной (а, в, д) и гомеотропной ориентациях (б, г, е).

Расчеты S для случая цилиндрической симметрии дают близкие по значению и характеру изменения от температуры данные с S_{yy}.

На рис. 3 представлены кривые зависимости информационной энтропии $S_{инф}$ от температуры отжига. Как видно из полученных кривых, в области плавления наблюдается рост энтропии $S_{инф}$. Большая упорядоченность молекул в кластерах в случае гометропной ориентации обусловлена более жестким закреплением молекул кластера с молекулами подложки ("внахлест"). Изменение $S_{инф}$ отражает тенденцию ориентационного разупорядочения при плавлении, а сохранение в мезофазе и при температуре просветления своего значения может быть обусловлено малыми размерами кластера, при котором превалируют эффекты близкодействия. Необходимо отметить, что влияние ориентации подложки относительно кластера наиболее заметно в случае молекул АПЭФ.

На рис. 4 представлены кривые зависимости функции $D(\alpha)$, построенные в полярных координатах. В верхней части рис. 4 представлены кривые $D(\alpha)$ при планарной ориентации, а нижней – гомеотропной. Если молекулы будут антипараллельны по отношению друг к другу, то угол между ними будет равен 180°. С увеличением температуры отжига форма кривой $D(\alpha)$ приближается к сферической (см. рис. 4). Это соответствует более равномерному распределению молекул в пространстве и процессу разупорядочения. Необходимо отметить, что левая часть наблюдаемых кривых несколько меньше правой части. Это связано с тем, что количество пар, имеющих между собой углы, близкие к нулю, заметно больше количества других видов пар.

Из построения исходных кластеров следует наличие чередующихся рядов молекул, в которых молекулы соседних рядов антипараллельны друг другу и параллельны оси OY. Полученное распределение $D(\alpha)$ показывает, что соответствующие ряды молекул представляют собой своеобразное распределение "елочкой", соответствующее цилиндрической симметрии [10], напоминающей текстуру доменов Капустина–Вильямса [12]. Такие текстуры характерны для нематических жидких кристаллов с анизотропностью диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon < 0$ [12].

Учет молекул подложки приводит к появлению интенсивных пиков в левой части области графика $D(\alpha)$: МББА (верхний – 117°), ФЭХ (верхний – 169°, 173°; нижний – 178°), ФЭК (верхний – 175°; нижний – 175°). Кривые для каждого кластера соответствуют температурам существования твердого состояния, плавления, мезофазы, просветления. Наиболее быстрые изменения кривой $D(\alpha)$ происходят в случае кластера с ФЭК, наименее медленно – с МББА. Это согласуется с меньшим влиянием ориентации подложки на значения $S_{инф}$ кластера с МББА (см. рис. 3) по сравнению с молекулами АПЭФ.

Как видно на рис. 4, помимо изменения формы кривой $D(\alpha)$ с увеличением температуры наблюдается рост ее основания, т.е. количество пар молекул, имеющих углы, близкие к 90°, увеличивается с ростом температуры отжига. Меньшая разница между левой и правой частью наблюдается для кластера с АПЭФ по сравнению с кластером с МББА. Отношение максимальных значений левой и правой частей этой функции составляет ~1.7 (ФЭХ, ФЭК) и ~3.9 (МББА). При разупорядочении они составляют ~1.4 и ~2.0 соответственно. Можно предположить, что наблюдаемая разница обусловлена различием в межмолекулярном взаимодействии за счет особенностей в структуре остова исследуемых соединений [14–17], что подтверждается и данными по энтропии.

Как отмечалось выше, разница между левой и правой частью кривой $D(\alpha)$ обусловлена, по-видимому, расположением основной части кластера в виде "елочки" с чередующимися рядами параллельных и антипараллельных молекул. Уменьшение этого соотношения для кластеров с молекулами АПЭФ свидетельствует о более равномерном распределении в пространстве молекул, а значит, и о меньшей упорядоченности.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено различие в динамике изменения объема кластеров, состоящих из молекул МББА и АПЭФ. Показано, что оно обусловлено различиями межмолекулярного взаимодействия в кластерах и что упорядоченность в кластерах уменьшается с ростом температуры. Выявлено, что расположение молекул напоминает домены Капустина–Вильямса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2085.
2. *Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю.* // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1891.
3. *Агельменев М.Е.* // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2002. № 6. С. 61.
4. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91. P. 43.
5. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // J. Mol. Mod. 2001. V. 7. P. 306.
6. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* Gromacs User Manual version 3.2 // www. gromacs.org 2004.
7. *Брайян Р.Ф.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 1. С. 154.

8. *Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1951.
9. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., DiNola A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
10. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
11. *Shannon C.E.* // The Bell System Tech. J. 1948. V. 27. P. 379. P. 623.
12. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
13. *Sinclair E.J., Carr E.F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 37. P. 303.
14. *Gray G.W., Winsor P.A.* Liquid Crystals and Plastic Crystals. N. Y.: John Wiley and Sons, 1974.
15. *Thiemann T., Vill V.* // Liq. Cryst. 1997. V. 22. P. 519.
16. *Kränz H., Vill V., Meyer B.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996. V. 36. P. 1173.
17. *Schröder R., Kränz H., Vill V., Meyer B.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1996. V. 2. P. 1685.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 908–919

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421:544.433.2:544.51

РЕАКЦИИ ИОНОВ HBr^+ В КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЯХ $^2\Pi_i$, v^+ С МОЛЕКУЛАМИ H_2 И HBr

© 2008 г. А. Е. Беликов*, М. А. Смит**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск

**Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

E-mail: belikov@itp.nsc.ru; msmith@u.arizona.edu

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Изучены механизмы и кинетика низкотемпературных ионно-молекулярных реакций при взаимодействии ионов Br^+, HBr^+ и DBr^+ с молекулами HBr, DBr, H_2 и D_2. Ионы HBr^+ (i, v^+) и DBr^+ (i, v^+) приготовлены в отдельных спин-орбитальных (i) и колебательных (v^+) состояниях методом резонансной многофотонной ионизации в свободной струе галогеноводородов (HBr и/или DBr) с водородом, дейтерием или инертными газами (Ar, He). Исследована эффективность различных каналов реакций, включая обмен зарядом, атомами H и D, ионами H^+ и D^+. Количественные данные о кинетике этих реакций получены для отдельных квантовых состояний ионов. Для изучения и сравнения эффективности различных каналов ионно-молекулярных реакций использована резонансная ионизация лишь одной из двух изотопических модификаций ионов $H^{79}Br^+(D^{79}Br^+)$ либо $H^{81}Br^+(D^{81}Br^+)$.

До 80-х годов прошлого века ионно-молекулярные реакции изучались в основном при умеренных температурах в разрядах и послесвечении, а также при высоких столкновительных энергиях в высокотемпературной плазме и пересекающихся пучках [1]. Однако в последние два десятилетия существенно возрос интерес к низким (криогенным) температурам, поскольку исследование реакций в этих условиях позволяет получить более детальную информацию об их механизмах и зависимости скорости протекания реакций от внутренних состояний молекул и ионов [2–4]. Были разработаны и успешно применялись новые экспериментальные методы: криогенные разрядные ячейки [5] и ионные ловушки [2]; расширение газа за профилированными и звуковыми соплами в непрерывном [6] и в импульсном [7] режимах.

Параллельно со способами понижения столкновительной энергии развиваются методы приготовления реагентов в отдельных внутренних состояниях и средства их диагностики, что позволяет получать данные о механизмах и кинетике реакций, чувствительных к внутренней энергии молекул и ионов [4, 7–20]. Для этого применяются новейшие методы физико-химических исследований: селективная фотоионизация и фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения [4, 7–10], ионные ловушки с селекцией ионов по массам [9, 11, 12], ИК-спектрометры [6, 13], лазерно-индуцированная флуоресценция [10, 14], резонансная фотодиссоциация [21]. Исследование поуровневых химических процессов обеспечивает более глубокое понимание их механизмов, роли возбуждения той или иной степени свободы реагентов, идентификацию каналов распределения теплоты реакции по степеням свободы продуктов.

В настоящей работе описываются исследования реакций ионов HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+), DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) в отдельных спин-орбитальных (i = 3/2, 1/2) и колебательных (v^+ = 0, 1) состояниях с молекулами HBr, DBr, H_2 и D_2 при температуре $T \sim 10$ K. Ионы в заданном внутреннем состоянии приготавливались путем резонансной многофотонной ионизации [4]. Контроль заселенностей вращательных, колебательных и спин-орбитальных уровней ионов-реагентов осуществлялся с помощью резонансной фотодиссоциации [21], а продукты реакций наблюдались средствами времяпролетной масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые реакции наблюдались в свободной струе газа, расширяющегося через импульсное звуковое сопло в камеру пониженного давления. Ионы $HBr^+(^2\Pi_i, v^+)$ и/или $DBr^+(^2\Pi_i, v^+)$, образованные в процессе резонансной многофотонной ионизации, продолжали движение в струе, имея возможность взаимодействовать с остальными компонентами газовой смеси. После прохождения некоторого пути от точки ионизации (z_i) до точки детектирования (z_f) все ионы, как оставшиеся реагенты, так и продукты реакций, под воздействием мощного (50 В/см) и короткого (8 мкс) импульса электрического поля направлялись во времяпро-

летный масс-спектрометр, с помощью которого измерялись соотношения между концентрациями ионов различных масс. На основании этих соотношений и их зависимости от параметров эксперимента (давления торможения, состава газа, положения точек ионизации и детектирования относительно сопла) определялись константы скорости тех или иных ионно-молекулярных реакций.

Смесь газов (HBr или DBr) с H_2, D_2 или инертными (Ar, He) расширялась через осесимметричное импульсное звуковое сопло диаметром D = 0.4 мм (длительность импульсов 600 мкс, частота 10 Гц). Использование малых (<1%) концентраций галогеноводородов, во-первых, исключало конденсацию в потоке (эффект, который контролировался масс-спектрометрией), а во-вторых, повышало точность измерений низких скоростей реакций ионов (HBr^+, DBr^+) с молекулами (H_2, D_2) на фоне их более эффективного взаимодействия с родственными молекулами. Процентное содержание смеси устанавливалось с помощью многоканального расходомера с точностью ±0.05%. Диапазон используемых давлений торможения (p_0) составлял от 100 до 800 Торр, а температура торможения поддерживалась на уровне $T_0 = 295 \pm 2$ K.

Ионизация HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) и DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) в определенное внутреннее состояние производилась по схеме (2 + 1) REMPI через ридберговские состояния $f^3\Delta_2$ ($v=0$), $f^3\Delta_2$ ($v=1$), $F^1\Delta_2$ ($v=0$) и $F^1\Delta_2$ ($v=1$). Использовалась в основном линия $R(1)$ с длинами волн λ = 269.32, 261.24, 259.60, 252.09 нм для HBr^+ и λ = 269.18, 263.30, 259.44, 253.98 нм для DBr^+ соответственно. На основании результатов работ [4, 10, 22] можно сделать вывод, что при такой схеме ионизации >98% ионов оказываются на одном спин-орбитальном и колебательном уровне: (i = 3/2, v^+ = 0), (i = 3/2, v^+ = 1), (i = 1/2, v^+ = 0), (i = = 1/2, v^+ = 1) соответственно, имея очень узкие вращательные распределения (вокруг используемого вращательного уровня ридберговского состояния).

Необходимые для ионизации длины волн лазерного излучения в диапазоне от 250 до 270 нм генерировались с использованием третьей гармоники Nd/YAG лазера (355 нм), перестраиваемого лазера на красителях (Coumarin 503, 522, 540A) и удвоения частоты в кристалле BBO. Наилучшие с методической точки зрения результаты получены при достаточно низкой энергии лазерных импульсов (0.2–0.6 мДж) с использованием фокусирующей линзы f = 15 см. Характерные расстояния от сопла до точек ионизации и детектирования были z_i = 10 мм и z_f = 30 мм. Некоторые подробности, относящиеся к частным экспериментам, будут обсуждены при изложении результатов ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые реакции, их каналы и энергетика

В табл. 1 приведен список исследуемых реакций в смесях HBr + H_2, HBr + D_2, DBr + H_2, DBr + D_2, HBr + DBr после частичной ионизации молекул HBr или DBr. Различные каналы, приводящие к одним и тем же продуктам, не выделены в отдельные реакции, но в соответствующем столбце таблицы указаны каналы, отвечающие за производство именно этих продуктов. Теплота реакции вычислена как разность между энтальпией образования продуктов и реагентов при T = 0 K. Эти данные взяты из работ [23, 24]: 0 (для H_2 и D_2), 0.08 ± 0.01 (HD), 51.6 ± 0.1 (H), 52.5 ± 0.1 (D), 28.2 ± ± 0.1 (Br), –7 ± 0.5 (HBr), 262 ± 0.5 (HBr^+), 218 ± 0.5 (H_2Br^+), 300.6 ± 0.5 (Br^+) ккал/моль. Энтальпия образования DBr, DBr^+, D_2Br^+ и $HDBr^+$ оценена как –8 ± 1, 261 ± 1, 218 ± 1 и 217 ± 1 ккал/моль на основании сравнения основных энергетических уровней этих молекул и ионов с их изотопическими аналогами.

Поскольку при многофотонной ионизации HBr^+ и DBr^+ не исключен следующий шаг – фотодиссоциация этих ионов при взаимодействии с еще одним фотоном и образование ионов Br^+, то реакции с участием последних также включены в табл. 1, и их необходимо учитывать, если концентрация ионов Br^+ сравнима с концентрацией других ионов. Образование ионов Br^+ нелинейно возрастает с энергией лазерного импульса. Это позволяет подавлять их образование вплоть до нерегистрируемой величины, уменьшая интенсивность лазерного луча и контролируя эффект с помощью масс-спектрометрии. Заметим, что для фотодиссоциации ионов HBr^+ и DBr^+ с образованием ионов H^+ требуется уже не один фотон, а два [21]. На тех энергиях лазерного импульса, которые использовались в наших экспериментах, ионы H^+ никогда не наблюдались, поэтому реакции с их участием здесь не рассматриваются.

Кинетика реакций

Свободная струя

Рассмотрим кинетику ионно-молекулярных реакций в свободной струе после того, как на некотором расстоянии от сопла в приосевой области струи нам удалось частично (в очень незначительной степени) ионизовать газ. Пусть k_{ij}^m – константа скорости ионно-молекулярной реакции между ионом I_i^+ и молекулой M, в результате которой образуется новый ион I_j^+. Обозначив плотности отдельных ионов через n_j^+, а плотности нейтральных частиц через n_j, можно написать систему кинетических уравнений, описывающую изменение

Таблица 1. Исследуемые реакции, их каналы и энергетика

№	Реакция	$\Delta_f H$, ккал/моль	Каналы
R1	$Br^+ + HBr \longrightarrow HBr^+ + Br$	−3.4 ± 0.5	CT + HT
R2	$Br^+ + DBr \longrightarrow DBr^+ + Br$	−3.4 ± 1	CT + DT
R3a	$HBr^+ + HBr \longrightarrow H_2Br^+ + Br$	−8.8 ± 1	HT + H^+T
R3b	$HBr^+ + HBr' \longrightarrow HBr'^+ + HBr$	0	CT + HH^+E
R4a	$HBr^+ + DBr \longrightarrow HDBr^+ + Br$	−8.8 ± 1	DT + H^+T
R4b	$HBr^+ + DBr \longrightarrow DBr^+ + HBr$	0 ± 1	CT + HDE
R5a	$HBr^+ + D_2 \longrightarrow HDBr^+ + D$	7.5 ± 1	DT
R5b	$HBr^+ + D_2 \longrightarrow D_2Br^+ + H$	7.6 ± 1	HD_2E
R5c	$HBr^+ + D_2 \longrightarrow DBr^+ + HD$	−0.9 ± 1	HDE
R6	$HBr^+ + H_2 \longrightarrow H_2Br^+ + H$	7.6 ± 1	HT + HH_2E
R7a	$DBr^+ + DBr \longrightarrow D_2Br^+ + Br$	−6.8 ± 1	DT + D^+T
R7b	$DBr^+ + DBr' \longrightarrow DBr'^+ + DBr$	0	CT + DD^+E
R8a	$DBr^+ + HBr \longrightarrow HDBr^+ + Br$	−8.8 ± 1	HT + D^+T
R8b	$DBr^+ + HBr \longrightarrow HBr^+ + DBr$	0 ± 1	CT + HDE
R9a	$DBr^+ + H_2 \longrightarrow HDBr^+ + H$	7.6 ± 1	HT
R9b	$DBr^+ + H_2 \longrightarrow H_2Br^+ + D$	9.5 ± 1	DH_2E
R9c	$DBr^+ + H_2 \longrightarrow HBr^+ + HD$	1.1 ± 1	HDE
R10	$DBr^+ + D_2 \longrightarrow D_2Br^+ + D$	9.5 ± 1	DT + DD_2E

Обозначения: $\Delta_f H$ – теплота реакции (разность между энтальпией образования продуктов и реагентов) при $T = 0$ K; CT – реакция перезарядки (обмен электроном); HT, DT – реакции перехода атомов H и D от нейтральной молекулы к иону; H^+T, D^+T – реакции перехода атомарных ионов H^+ и D^+ от иона к молекуле; HH^+E, HDE, HD_2E, HH_2E, DD^+E, DH_2E, DD_2E – реакции взаимообмена $H \longleftrightarrow H^+$, $H \longleftrightarrow D$, $H \longleftrightarrow D_2$, $H \longleftrightarrow H_2$, $D \longleftrightarrow D^+$, $D \longleftrightarrow H_2$, $D \longleftrightarrow D_2$ между молекулой и ионом.

плотности ионов каждого сорта с течением времени:

$$\frac{dn_i^+}{dt} = \sum_{j,1}(k_{ji}^1 n_j^+ n_1 - k_{ij}^1 n_i^+ n_1) - n_i^+ f(t), \qquad (1)$$

где последний член представляет потерю ионов вследствие газодинамического расширения. Введем также обозначения для плотности всех ионов $n^+ = \sum_j n_j^+$, всех нейтральных части $n = \sum_j n_j$, для их относительных концентраций $N_j^+ = n_j^+/n^+$ и $N_j = n_j/n$; $\sum_j N_j^+ = \sum_j N_j = 1$. Тогда уравнение (1) для течения вдоль оси (z) стационарной ($d/dt = u\partial/\partial z$) струи в ее гиперзвуковой области ($u \approx$ const, [25]) преобразуется в выражение:

$$\frac{dN_j^+}{dz} = (n/u)\sum_{i,m}(k_{ij}^m N_i^+ N_m - k_{ji}^m N_j^+ N_m). \qquad (2)$$

При использовании (2) для анализа результатов экспериментов предполагалось, что константы скорости не изменяются вдоль области наблюдения, т.е. от $z_i = 10$ мм ($z_i/D = 25$) до $z_f = 30$ мм ($z_f/D = 75$). Оценим состояние газа в этой области и значение температуры, которой следует приписывать измеренные константы скорости.

Если внутренняя энергия ионов формируется схемой ионизации, то состояние нейтральных молекул и столкновительная энергия реагентов определяются условиями течения газа в свободной струе и скоростью процессов релаксации энергии. Равновесная температура, подчиняясь изоэнтропическому закону расширения, в рассматриваемой области течения изменялась бы от 1.2 до 0.3 K для одноатомного газа и от 8 до 4 K для двухатомного. На самом деле, в свободной струе очень быстро, еще в начальной области расширения, замораживается не только колебательная, но и вращательная температура, особенно для молекул с малым вращательным моментом, к каковым относятся H_2, D_2, HBr, DBr ($B_0 =$ = 59.3, 29.9, 8.3, 4.2 $см^{-1}$ соответственно [26]).

Величины замороженных вращательных температур в характерных для наших экспериментов условиях ($D = 0.4$ мм, $p_0 = 150$ Торр, $T_0 = 295$ K) оцениваются как 230 K в струе H_2, 130 K в струе D_2, 60 K для HBr в струе Ar [7, 8, 27]. Таким образом, молекулы, участвующие в реакциях, имеют довольно высокую вращательную температуру. Другое, возможно, более важное следствие недостаточного числа столкновений в потоке – это на-

рушение равновесия по поступательным степеням свободы. В этом случае теряется само понятие равновесных констант скорости как усредненных по максвелловскому распределению сечений неупругих столкновений.

Одним из важных параметров нашего исследования является скорость ионов HBr^+ или DBr^+, с которой они проходят область реакции от точки ионизации z_i до точки детектирования z_f. Эта величина, входящая во все уравнения, связывающие измеряемые в эксперименте величины с константами скорости, определялась нами как $u_{HBr^+} = (z_f - z_i)/\Delta t$, где Δt – временной промежуток между ионизацией и детектированием, который варьировался для достижения максимального ионного сигнала при изменении концентрации тяжелых молекул в смеси и общего давления торможения. Например, в смесях H_2 + + HBr при давлении торможения p_0 = 150 Торр и относительной концентрации молекул HBr α = = 0.02 измеренная скорость ионов HBr^+ была $u_{HBr^+} = 1340 \pm 20$ м/с и возрастала до 1750 ± 30 м/с при уменьшении α до 0. Скорость же молекул H_2, определенная из уравнения энергетического баланса, составляла 2230 ± 50 м/с для α = 0.02 и 2620 ± 50 м/с для α = 0 [7]. Эти оценки показывают, что в наших условиях имеет место еще одна разновидность поступательной неравновесности – так называемый эффект "проскальзывания" между легкой и тяжелой фракциями смеси. Полученная разница (870–890 м/с) между скоростями потоков молекул H_2 и ионов HBr^+ намного превышает дисперсию распределений по скоростям каждого компонента смеси и соответствует кинетической энергии столкновений в системе центра масс 5.2×10^{-3} эВ.

Таким образом, измеренные скорости реакций легких молекул с тяжелыми ионами не могут считаться константами скорости в феноменологическом смысле (осредненными по максвелловскому распределению сечениями), а скорее представляют собой сечения взаимодействия при одной энергии столкновения, причем достаточно высокой, сравнимой со средней энергией столкновений частиц при комнатной температуре. Энергия столкновения тяжелых частиц (молекул и ионов) определяется дисперсией их распределения по скоростям, которое близко к максвелловскому с температурой $T \sim 5$ K, поэтому величины, измеренные для таких реакций, можно считать константами скорости при этих очень низких температурах, однако не следует забывать о том, что внутренняя энергия реагентов этой температуре не соответствует.

Моноизотопные смеси HBr + H_2 и DBr + D_2

Поскольку кинетика ионно-молекулярных реакций и методика их исследования в смесях HBr + + H_2 и DBr + D_2 идентичны, то здесь будет описана процедура измерений в смеси HBr + H_2, а для DBr + D_2 лишь приведены результаты. Кинетика ионов HBr^+ вдоль оси струи (z) в смеси HBr + H_2 при отсутствии ионов Br^+ и при неразличимости атомов Br определяется реакциями (R3a) и (R6) из табл. 1 и, согласно (2), описывается уравнением:

$$-dN_1^+/dz = (n/u)\{k_6(1-\alpha) + k_{3a}\alpha\}N_1^+, \qquad (3)$$

где α = [HBr]/([HBr] + [H_2]) – относительная концентрация молекул HBr в смеси; n и u – суммарная плотность и скорость потока газа; k_6 и k_{3a} – константы скорости реакций (R6) и (R3a) с молекулами H_2 и HBr соответственно, приводящих к уменьшению относительной концентрации ионов HBr^+: $N_1^+ = [HBr^+]/([HBr^+] + [H_2Br^+])$ и увеличению относительной концентрации ионов H_2Br^+.

Интегрирование уравнения (3) в пределах от точки ионизации (z_i) до точки детектирования (z_f) приводит к соотношению:

$$\ln N_1^+ = -\{k_6(1-\alpha) + k_{3a}\alpha\}\zeta, \qquad (4)$$

которое использовалось для измерения эффективной константы скорости $k_{эфф1} = \{k_6(1-\alpha) + k_{3a}\alpha\}$ по зависимости экспериментальных данных о N_1^+ от интегральной по области (времени) реакции плотности $\zeta = n_0 z_0^2 u^{-1}(z_i^{-1} - z_f^{-1})$. При интегрировании (3) использовалась формула для изменения плотности газа в гиперзвуковой области течения [25]: $n = n_0(z/z_0)^{-2}$, где n_0 – плотность газа в форкамере сопла (плотность торможения); $z_0 = aD$ – масштабный множитель, D – диаметр сопла, a = 0.401 и 0.298 для одноатомного и двухатомного газов. Примеры экспериментальных данных, полученных в смесях HBr (0.46 и 2.2%) + H_2 и DBr (1.4%) + D_2, приведены на рис. 1. В смеси HBr + H_2 регистрировались сигналы, соответствующие массам 80 а.е.м. ($H^{79}Br^+$), 81 ($H_2{}^{79}Br^+$), 82 ($H^{81}Br^+$), 83 ($H_2{}^{81}Br^+$). Подобные экспериментальные данные для каждой пары газов и для каждого из четырех внутренних состояний ионов HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) и DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) получены на нескольких смесях с разным относительным содержанием галогеноводородов (α). После этого измеренные в каждом случае эффективные константы скорости были построены в зависимости от α (см. пример на рис. 2), что дало возможность определить константы скорости k_6, k_{3a}, k_{10}, k_{7a} для ионов в отдельных внутренних состояниях. Полученные данные приведены в табл. 2 (первые четыре строки) с доверительными интервалами, соответствующими доверительной вероятности 95%.

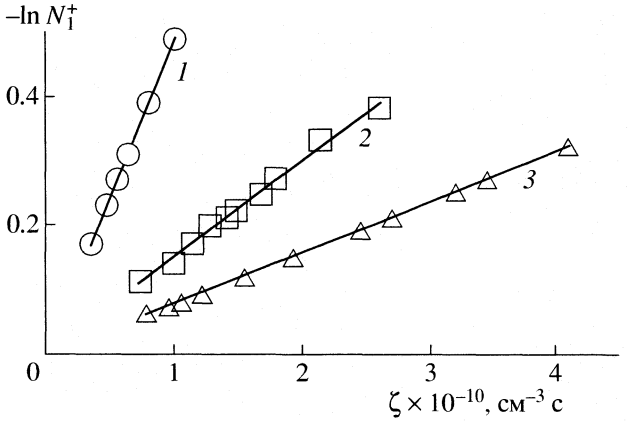


Рис. 1. Зависимости от ζ относительной доли ионов $[HBr^+]/([HBr^+] + [H_2Br^+])$ и $[DBr^+]/([DBr^+] + [D_2Br^+])$ при увеличении интегрального по области реакции числа столкновений после ионизации: *1* – HBr^+ (3/2, 0) в смеси HBr (0.46%) + H_2, *2* – DBr^+ (3/2, 1) в смеси DBr (1.4%) + D_2, *3* – HBr^+ (1/2, 1) в смеси HBr (2.2%) + H_2.

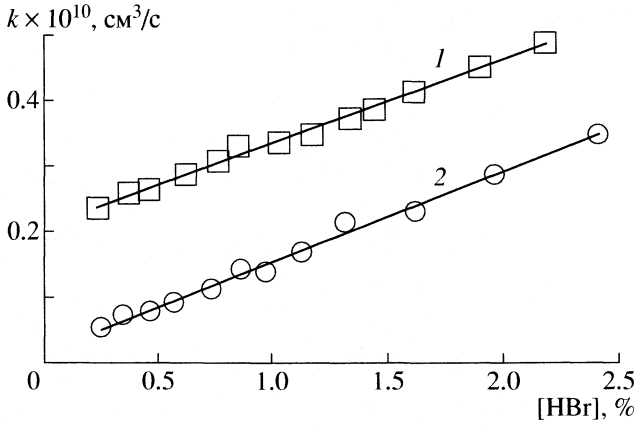


Рис. 2. Константы скорости исчезновения ионов HBr^+ при взаимодействии с молекулами HBr и H_2, как функция содержания молекул HBr в смеси; *1* – HBr^+ ($\Pi_{1/2}$, $v^+ = 1$) + H_2, *2* – HBr^+ ($\Pi_{3/2}$, $v^+ = 0$) + H_2.

Смеси HBr + H_2 и DBr + D_2

Реакции, происходящие в этих смесях, требуют рассмотрения несколько более сложной кинетики, чем в случае моноизотопных смесей. Рассмотрим подробно кинетику в одной из смесей, например в HBr + D_2, а результаты для другой – могут быть получены заменой H ⟷ D во всех реагентах и продуктах. Ионы HBr^+ могут вступать в реакции с молекулами HBr и D_2, образуя

Таблица 2. Константы скорости ($k \times 10^{10}$, см^3/с) ионно-молекулярных реакций (Br^+, HBr^+, DBr^+) + (H_2, HBr, D_2, DBr) для отдельных спин-орбитальных и колебательных состояний ионов

Реакция	$f^3\Delta_2(v=0)$ $^2\Pi_{3/2}$, $v^+=0$	$f^3\Delta_2(v=1)$ $^2\Pi_{3/2}$, $v^+=1$	$F^1\Delta_2(v=0)$ $^2\Pi_{1/2}$, $v^+=0$	$F^1\Delta_2(v=1)$ $^2\Pi_{1/2}$, $v^+=1$
В смесях HBr + H_2 и DBr + D_2				
R3a	13.2 ± 1.6	1.11 ± 1.5	13.8 ± 1.8	11.8 ± 1.6
R6	0.016 ± 0.021	0.047 ± 0.017	0.084 ± 0.010	0.207 ± 0.019
R7a	14.4 ± 2.0	11.1 ± 2.1	13.6 ± 1.9	11.6 ± 1.7
R10	0.016 ± 0.030	0.002 ± 0.030	0.015 ± 0.030	0.204 ± 0.030
В смесях HBr + D_2 и DBr + H_2				
R5a	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.18 ± 0.04
R5b	<0.005			
R5c	0.08 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.03
R9a	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.17 ± 0.04
R9b	не наблюдаема			
R9c	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.12 ± 0.04	0.16 ± 0.05
В смесях HBr + DBr				
R4a	17	17	16	16 (20)
R4b	6	6	6	6 (100)
R8a	16	17	15	15 (20)
R8b	6	6	6	6 (50)
R1	27	27	28	26 (14)
R2	16	16	17	16 (18)

Примечание. В скобках приведена точность (%).

новые ионы H_2Br^+ (R3a), $HDBr^+$ (R5a), D_2Br^+ (R5b), DBr^+ (R5c). Система кинетических уравнений (2) в этом случае принимает вид:

$$-dN_1^+/dz = \\ = (n/u)\{(k_{5a} + k_{5b} + k_{5c})(1 - \alpha) + k_{3a}\alpha\}N_1^+, \quad (5)$$

$$dN_2^+/dz = (n/u)k_{3a}\alpha N_1^+, \quad (6)$$

$$dN_3^+/dz = (n/u)k_{5c}(1 - \alpha)N_1^+, \quad (7)$$

$$dN_4^+/dz = (n/u)k_{5b}(1 - \alpha)N_1^+, \quad (8)$$

$$dN_5^+/dz = (n/u)k_{5a}(1 - \alpha)N_1^+, \quad (9)$$

где $\alpha = [HBr]/([HBr] + [D_2])$; N_1^+, N_2^+, N_3^+, N_4^+, N_5^+ – относительные концентрации ионов HBr^+, H_2Br^+, DBr^+, D_2Br^+, $HDBr^+$ соответственно. В результате интегрирования уравнения (5) приходим к соотношению, аналогичному (4), которое может быть использовано для экспериментального определения эффективной константы скорости $\{(k_{5a} + k_{5b} + k_{5c})(1 - \alpha) + k_{3a}\alpha\}$. Измеряя эту величину при различных значениях параметра α, находим k_{3a} и сумму $k_{5a} + k_{5b} + k_{5c}$. В принципе, получив после интегрирования (5) зависимость $N_1^+(z)$, можно подставить ее в уравнения (6)–(9) и, интегрируя уже их в пределах от z_i до z_f, найти выражения для относительной концентрации соответствующих ионов в точке детектирования через искомые константы скорости. На самом деле использовалась более простая процедура, основанная на соотношениях $N_2^+/N_3^+/N_4^+/N_5^+ = k_{3a}\alpha/k_{5c}(1 - \alpha)/k_{5b}(1 - \alpha)/k_{5a}(1 - \alpha)$, следующих из вида уравнений (6)–(9).

Для определения констант скорости реакций (R3a), (R5a), (R5b), (R5c) в смеси $HBr + D_2$ и реакций (R7a), (R9a), (R9b), (R9c) в смеси $DBr + H_2$ использовались экспериментальные данные по относительной интенсивности сигналов, соответствующих ионным массам 80 а.е.м. ($H^{79}Br^+$), 81 ($D^{79}Br^+ + H_2{}^{79}Br^+$), 82 ($H^{81}Br^+ + HD^{79}Br^+$), 83 ($D^{81}Br^+ + D_2{}^{79}Br^+ + H_2{}^{81}Br^+$), 84 ($HD^{81}Br^+$), 85 ($D_2{}^{81}Br^+$). Значения констант скорости этих реакций для ионов в отдельных квантовых состояниях приведены в строках 5–10 табл. 2. Поскольку в экспериментах со смесью $HBr + D_2$ не удалось обнаружить ионов с массой 85 а.е.м., то в табл. 2 приведена лишь верхняя граница для скорости реакции (R5b) обмена $\{H \longleftrightarrow D_2\}$. Аналогичная реакция (R9b) обмена $\{D \longleftrightarrow H_2\}$ не могла наблюдаться в наших экспериментах из-за близости масс ионов DBr^+ и H_2Br^+.

Смеси HBr + DBr

В этом разделе описываются измерения скоростей реакций ионов Br^+ с молекулами HBr и DBr (реакции R1 и R2 из табл. 1), а также реакций ионов HBr^+ (DBr^+) с молекулами DBr (HBr). Использовались газовые смеси с различным содержанием HBr и DBr, разбавленных (не менее чем на 98%) инертным газом (Ar или He). При взаимодействии фотонов с молекулами HBr и DBr на расстоянии z_i от сопла образовывались ионы HBr^+, DBr^+, Br^+ с относительными концентрациями $(N_1^+)_i$, $(N_3^+)_i$, $(N_6^+)_i$, которые зависели от длины волны лазерного изучения (т.е. от того, какая из молекул ионизировалась резонансно) и от энергии в лазерном импульсе (т.е. насколько эффективен был четырехфотонный процесс фотодиссоциации ионов). Эти начальные относительные концентрации определялись из зависимостей соответствующих сигналов от давления торможения путем экстраполяции к $p_0 = 0$. Далее эти ионы вступали в реакции (R1–R4, R7, R8 из табл. 1) с молекулами HBr и DBr, и новые ионы снова могли реагировать с молекулами до тех пор, пока на расстоянии z_f не производился отбор ионов для масс-спектрометрии.

В изложенной постановке проблема определения констант скорости реакций по экспериментальным данным об относительных концентрациях ионов в точке детектирования усложняется, так как не все искомые величины удается связать с исходными через аналитические выражения. Поэтому эта задача решалась численным моделированием кинетики каждого из ионов вдоль оси струи на основании кинетических уравнений, в которых константы скорости являлись параметрами и находились решением задачи оптимизации при сравнении расчетов с данными экспериментов. Как обычно при решении обратной задачи, точность решения сильно зависит от количества определяемых параметров, поэтому их список следует по возможности сократить. В данном случае использовались уже измеренные в других экспериментах (см. выше) константы скорости k_{3a} и k_{7a}. Кроме того, константы скорости реакций ионов Br^+ с молекулами HBr и DBr (k_1 и k_2) могут быть измерены непосредственно, поскольку единственным источником ионов Br^+ является фотодиссоциация в точке z_i и далее они только теряются в результате реакций (R1, R2). Для этих ионов кинетическое уравнение напоминает уравнение (3), и его интегрирование приводит к выражению для относительной концентрации этих ионов $(N_6^+)_f$ в точке детектирования z_f:

$$\ln(N_6^+)_f = \ln(N_6^+)_i - (k_1\eta + k_2\delta)\zeta,$$

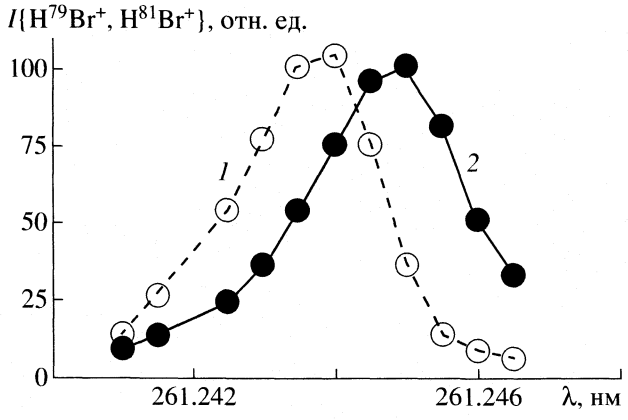


Рис. 3. Эффективность производства ионов $H^{79}Br^+$ (*1*) и $H^{81}Br^+$ (*2*) при вариации длины волны (λ) двухфотонного возбуждения ридберговского состояния $f^3\Delta_2$ ($v = 1$), $R(1)$.

где $\eta = [HBr]_0/n_0$ и $\delta = [DBr]_0/n_0$ – относительное содержание молекул HBr и DBr в смеси, а интегральное число столкновений ζ было определено выше.

Определение нескольких значений эффективной константы скорости ($k_1\eta + k_2\delta$) при вариации η и δ позволяет найти константы скорости реакций R1 и R2. Сигнал, соответствующий ионам $^{81}Br^+$, завуалирован ионами $D^{79}Br^+$, имеющими близкую массу, поэтому константы скорости k_1 и k_2 были измерены по описанной процедуре только для ионов $^{79}Br^+$. Все остальные константы скорости: k_{4a}, k_{4b}, k_{8a}, k_{8b}, а также k_1 и k_2 для ионов $^{81}Br^+$ получены в результате решения задачи оптимизации.

Константы скорости, наилучшим образом описывающие все экспериментальные данные об относительной концентрации ионов с массами от 79 до 85 а.е.м., приведены в строках 11–16 табл. 2. К анализу привлекались данные, полученные при вариации полного давления торможения в пределах 50–400 Торр, доли галогеноводородов в смеси от 0.3 до 2.0%, соотношениях концентраций [HBr]/[DBr] от 0.37 до 3.7. Процедура определения констант скорости повторялась для каждой из восьми ионизационных схем, использующих в качестве промежуточных ридберговские состояния $f^3\Delta_2$ ($v = 0$), $f^3\Delta_2$ ($v = 1$), $F^1\Delta_2$ ($v = 0$) и $F^1\Delta_2$ ($v = 1$) молекул HBr и DBr.

Экспериментальные методы, описанные выше, не давали возможности изучения эффективности отдельных реакций, если их продукты идентичны реагентам (реакции R3b, R7b) или если продукты отдельных каналов схожи между собой (реакции R1–R4, R6–R8, R10). Далее будет представлен метод изучения таких каналов реакций, основанный на селективной ионизации молекул, содержащих легкий (^{79}Br) либо тяжелый (^{81}Br) атом брома.

Для демонстрации метода выбрана реакция (R3) взаимодействия иона HBr^+ с родственной молекулой HBr, возможными каналами которой могут быть реакции перезарядки (R3b), обмена атомом H и обмена протоном H^+ (R3a). Допустим, нам удалось в природной смеси $H^{79}Br + H^{81}Br$ (≈1 : 1) частично ионизировать только молекулы $H^{79}Br$. Тогда появление ионов $H^{81}Br^+$ будет вызвано реакцией перезарядки с молекулами $H^{81}Br$, появление ионов $H_2{}^{81}Br^+$ будет определяться реакцией обмена протоном с молекулами $H^{81}Br$, а ионы $H_2{}^{79}Br^+$ будут образовываться как в реакциях обмена атомом с молекулами $H^{79}Br$ и $H^{81}Br$, так и в реакциях обмена протоном с молекулами $H^{79}Br$. Таким образом, появляется возможность изучать кинетику отдельных каналов реакций.

К сожалению, полного разрешения при изотопоселективной ионизации нам достичь не удалось. Это связано со спектральной шириной линии выходного лазерного пучка (после генерации третьей гармоники основной частоты Nd–YAG-лазера, преобразования ее в лазере на красителе и удвоения частоты кристаллом BBO), а также с невысоким спектральным разрешением самого процесса многофотонной ионизации. Более того, для ионизации через нулевые колебательные уровни ридберговских состояний вообще не удалось получить селекцию, так как отличие в энергии уровней изотопов здесь очень малое. Однако энергии колебательно возбужденных уровней промежуточных состояний отличаются уже сильнее, и для них была достигнута частичная селекция, вполне достаточная для изучения каналов реакций. На рис. 3 показана эффективность производства ионов $H^{79}Br^+$ и $H^{81}Br^+$ при вариации длины волны лазерного изучения вблизи резонансного двухфотонного возбуждения линии $R(1)$ ридберговского состояния $f^3\Delta_2$ ($v = 1$). Видно, что можно выбрать такие длины волн, при которых отношение ионных изотопов будет существенно отличаться как в одну, так и в другую сторону.

Для вывода соотношений между относительными концентрациями ионов различных масс ($N^+_{80} = [H^{79}Br^+]/n^+$; $N^+_{82} = [H^{81}Br^+]/n^+$; $N^+_{81} = [H_2{}^{79}Br^+]/n^+$; $N^+_{83} = [H_2{}^{79}Br^+]/n^+$; $n^+ = [H^{79}Br^+] + [H^{81}Br^+] + [H_2{}^{79}Br^+] + [H_2{}^{81}Br^+]$) в точке z (на оси струи вниз по потоку от точки ионизации z_i) и константами скорости различных каналов реакции (k_{CT}, k_{HT}, k_{PT}), рассмотрим кинетику ионов в газе, содержащем относительные концентрации нейтральных изотопов $N_{80} = [H^{79}Br]/n$; $N_{82} = [H^{81}Br]/n$; $n = [H^{79}Br] + [H^{81}Br]$. Заметим, что $N^+_{80}(z_i)$ и $N^+_{82}(z_i)$ – относительные концентрации ионов, полученные в результате ионизации; $N^+_{81}(z_i) = 0$, $N^+_{83}(z_i) = 0$;

$N_{80} = N_{82} = 0.5$ – природное соотношение изотопов. Ионы $H^{79}Br^+$ могут участвовать в следующих реакциях (обмена):

$$H^{79}Br^+ + H^{79}Br\ (H^{81}Br) \longrightarrow H^{79}Br + H^{79}Br^+\ (H^{81}Br^+)$$
$$-\ (\text{электроном, CT}),$$
$$\longrightarrow H_2{}^{79}Br^+ + {}^{79}Br\ ({}^{81}Br) - (\text{атомом, HT}),$$
$$\longrightarrow {}^{79}Br + H_2{}^{79}Br^+\ (H_2{}^{81}Br^+) - (\text{протоном, PT}).$$

Ионы $H^{81}Br^+$ также участвуют в похожих реакциях с образованием соответствующих продуктов.

Кинетика ионов вдоль оси струи описывается системой уравнений:

$$dN_{80}^+/dz =$$
$$= (n/u)[-(k_{HT} + k_{PT})N_{80}^+ + k_{CT}(N_{82}^+ N_{80} - N_{80}^+ N_{82})],$$
$$dN_{82}^+/dz =$$
$$= (n/u)[-(k_{HT} + k_{PT})N_{82}^+ + k_{CT}(N_{80}^+ N_{82} - N_{82}^+ N_{80})],$$
$$dN_{81}^+/dz = (n/u)[k_{HT}N_{80}^+ + k_{PT}(N_{80}^+ + N_{82}^+)N_{80}],$$
$$dN_{83}^+/dz = (n/u)[k_{HT}N_{82}^+ + k_{PT}(N_{80}^+ + N_{82}^+)N_{82}].$$

После ее интегрирования и несложных алгебраических преобразований приходим к следующим выражениям, связывающим искомые константы скорости с величинами, измеряемыми в эксперименте:

$$(N_{80}^+ + N_{82}^+)_f = \exp[-(k_{HT} + k_{PT})\zeta], \qquad (10)$$

$$[(N_{80}^+ - N_{82}^+)/(N_{80}^+ + N_{82}^+)]_f = [2(N_{80}^+)_i - 1]\exp(-k_{CT}\zeta), \qquad (11)$$

$$\frac{k_{HT}}{k_{CT} + k_{HT} + k_{PT}} = \frac{(N_{81}^+)_f - N_{80}[(N_{81}^+)_f + (N_{83}^+)_f]}{(N_{81}^+)_i - (N_{80}^+)_f - N_{80}[(N_{81}^+)_f + (N_{83}^+)_f]}. \qquad (12)$$

В качестве примера, на рис. 4 приведены данные, соответствующие выражению (11), которые использовались для определения константы скорости k_{CT}, а также начальной доли ионов $H^{79}Br^+$ и $H^{81}Br^+$ в точке z_i. Здесь представлены результаты, полученные при двух длинах волн ионизирующего излучения: в первом случае начальная доля "легких" ионов составляла 71%, а во втором 22%. Константы скорости k_{CT}, k_{HT}, k_{PT}, определенные из экспериментальных данных на основании уравнений (10)–(12), приведены в табл. 3.

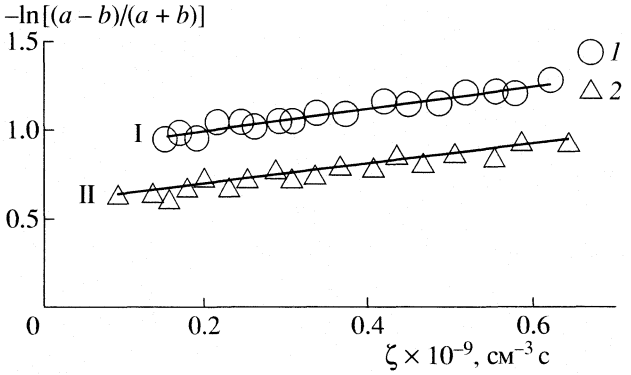


Рис. 4. Определение констант скорости k_{CT} и начального соотношения между изотопами ионов $H^{79}Br^+$ и $H^{81}Br^+$ в точке ионизации [см. уравнение (11)]. В одной серии экспериментов (*1*) в начальный момент преобладают легкие ионы, в другой (*2*) – тяжелые. Символами *a* и *b* в каждом случае обозначены большая и меньшая концентрации из N_{80}^+ и N_{82}^+; I – $y = (0.62 \pm 0.04)x + (0.86 \pm 0.02)$, II – $y = (0.57 \pm 0.04)x + (0.58 \pm 0.02)$.

Кроме исследования различных каналов реакций, описанный метод позволяет сравнить костанты скорости одних и тех же каналов для разных изотопов-реагентов. Для демонстрации метода рассмотрим простейший случай, предположив, что скорость рассматриваемых ионно-молекулярных реакций зависит от изотопа нейтральной молекулы и не зависит от изотопа иона, т.е. что константы скорости каждого из возможных каналов реакции (R3) из табл. 1 не меняются, если мы заменяем ион $H^{79}Br^+$ на ион $H^{81}Br^+$, но меняются при замене молекулы $H^{79}Br$ на $H^{81}Br$. Это предположение обосновывается теоретическим рассмотрением ионно-молекулярных взаимодействий [28], в кото-

Таблица 3. Константы скорости для отдельных каналов реакции $HBr^+ + HBr$ ($k \times 10^9$, $см^3/с$)

Состояние иона	$N_{80}^+(z_i)$	$k_{HT} + k_{PT}$	k_{CT}	$k_{HT}/(k_{HT} + k_{PT})$	$k_{CT}^{80}/(k_{CT}^{80} + k_{CT}^{82})$
$^2\Pi_{3/2}$, $v^+ = 0$	0.63	1.3	не измерялись		0.53
$^2\Pi_{3/2}$, $v^+ = 1$	0.33, 0.57, 0.72	1.1	0.6	0.29	0.52
$^2\Pi_{1/2}$, $v^+ = 0$	0.51	1.4	не измерялись		0.54
$^2\Pi_{1/2}$, $v^+ = 1$	0.22, 0.49, 0.71	1.2	0.6	0.21	0.52
Точность	±0.02	±14%	±20%	±30%	±0.01

рых важную роль играет дипольный момент молекулы, как естественный, так и индуцированный ионом. В этом случае нам удалось измерить индивидуальные константы скорости реакций перезарядки k_{CT}^{80}, k_{CT}^{82} и обмена протоном k_{PT}^{80}, k_{PT}^{82} (верхние индексы указывают массу нейтральной молекулы, вступающей в реакцию). Отличие между скоростями реакций k_{PT}^{80} и k_{PT}^{82} оказалось <1%, т.е. статистически незначимым с учетом экспериментальных погрешностей.

Разница же между k_{CT}^{80} и k_{CT}^{82} превосходила экспериментальный разброс и, согласно статистическим критериям, оказалась значимой. Результаты, приведенные в последнем столбце табл. 3, показывают, что реакция перезарядки идет несколько предпочтительнее в сторону образования легкого иона, чем обратная, и этот эффект выражен сильнее для ионов в нулевом колебательном уровне, чем в первом.

Константы скорости

Реакции между тяжелыми частицами

Литературные данные о константах скорости реакций ионов HBr^+ и DBr^+ с родственными молекулами весьма ограничены, а те, что имеются, относятся к высоким температурам, порядка комнатной. В работе [4] измерены константы скорости реакции перезарядки DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) + HBr ⟶ HBr^+ + + DBr: $k_{DBr^+/HBr}$ = 4.1, 1.4, 3.8, 2.3 ($\times 10^{-10}$ см^3/с) для состояний иона (i = 3/2, v^+ = 0), (3/2, 1), (1/2, 0), (1/2, 1). Каналы обмена зарядом и протоном для реакции HBr^+ + DBr исследовались также в экспериментах [11]: $k_{CT} = 2.5 \times 10^{-10}$ и $k_{PT} = 2.8 \times 10^{-10}$ см^3/с. Две экспериментальные методики применялись в работе [9] для изучения реакций ионов HBr^+ с молекулами HBr и DBr. В одном случае ионы образовывались в результате резонансной многофотонной ионизации и наблюдалось изменение их концентрации с помощью лазерно-индуцированной флюоресценции, что позволило измерить суммарную скорость каналов обмена атомом и протоном $k_{PT+HT}\{HBr^+ + HBr) = 6.7 \times 10^{-10}$ см^3/с. В другом использовалась ионная ловушка, и скорости реакций HBr^+ + HBr(DBr) определены как 5.3×10^{-10} см^3/с с разделением по каналам обмена зарядом, протоном и атомом: 46(50), 32(28), 22(22)%.

Скорости реакций ионов Br^+, HBr^+, DBr^+ с молекулами HBr и DBr, изучавшиеся в настоящей работе в условиях свободной струи, оказались весьма высоки, порядка 10^{-9} см^3/с. Столь высокие скорости реакций, а также их отрицательная температурная зависимость могут объясняться сильным ион-дипольным взаимодействием. Рассматривая взаимодействие иона с дипольной молекулой, авторы работы [28] предложили следующее выражение:

$$k = 2\pi q\left(\frac{\alpha_p}{\mu}\right)^{1/2}\left[1 + c\mu_D\left(\frac{2}{\pi kT\alpha_p}\right)^{1/2}\right], \qquad (13)$$

где q – заряд иона, α_p – поляризуемость молекулы, μ – приведенная масса, μ_D – дипольный момент молекулы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура и c – степень вынужденной ориентации диполя в поле иона.

Случай c = 0 соответствует взаимодействию иона с индуцированным дипольным моментом неполярной молекулы и представляет нижний предел сечения захвата ионом молекулы. Величина константы скорости в этом случае не зависит от температуры и для взаимодействия (Br^+, HBr^+, DBr^+) – (HBr, DBr) равна 7×10^{-10} см^3/с. В простейшей модели взаимодействия иона с полярной молекулой [29] предполагалось, что диполь всегда жестко ориентирован в поле иона (tht Locked Dipole Approximation, LD). Этой модели соответствует c = = 1 в (13), что для наших реакций дает величины от $k_{LD}\{T = 300\ K\} = 2 \times 10^{-9}$ см^3/с до $k_{LD}\{T = 10\ K\} = 7 \times \times 10^{-9}$ см^3/с. Поскольку поле иона не способно полностью заморозить вращательное движение молекулы, то эта модель предоставляет лишь верхнюю оценку сечения захвата, очень часто сильно завышенную.

Более реалистична модель, учитывающая вращение диполя (the Average Dipole Orientation, ADO), которая хорошо описывала результаты многих экспериментов [28]. Оценки констант скорости по этой модели для взаимодействия (Br^+, HBr^+, DBr^+) – (HBr, DBr) приводят к следующим величинам: $k_{ADO}\{T = 300\ K\} = 9 \times 10^{-10}$ см^3/с и $k_{ADO}\{T = = 10\ K\} = 3 \times 10^{-9}$ см^3/с (здесь, согласно [28], использовались значения c {300 K} = 0.18 и c {10 K} = 0.3). Эти оценки хорошо согласуются с результатами измерений как при низкой, так и при высокой температуре. Попытки использовать более точные, но сложные модели для определения констант скорости захвата ионом молекулы, по-видимому, лишены смысла ввиду отсутствия равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы частиц, так как очевидно, что обе эти температуры должны быть приняты во внимание: вращательная энергия важна для расчета средней ориентации диполя, а относительная скорость частиц – для определения времени и энергии взаимодействия.

Анализируя результаты, полученные в реакциях между тяжелыми частицами, отметим, что константы скорости реакций обмена атомом между ионами HBr^+, DBr^+ и родственными молекулами (R3a, R7a из табл. 1) оказались несколько ниже (~20%), чем аналогичные реакции с чужими изотопами (R4a, R8a). Наиболее заметный (~70%)

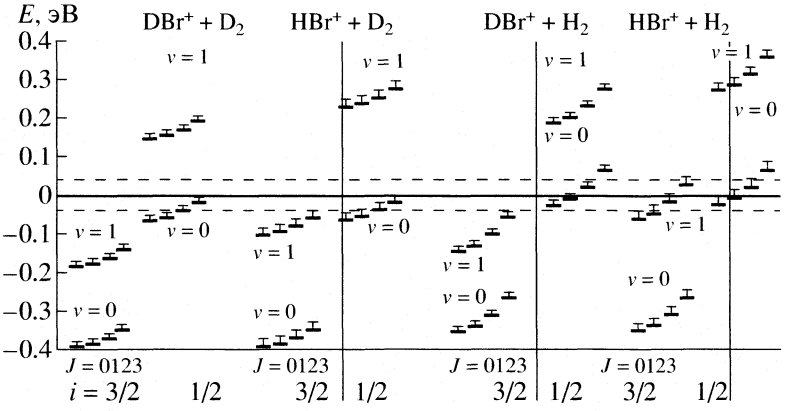


Рис. 5. Энергетические уровни пары ион–молекула по отношению к энергобалансу между энтальпией образования (при $T = 0$ K) реагентов и продуктов реакции перехода атома от молекулы (H_2 или D_2) к иону [HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) или DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+]; J – номер вращательного квантового уровня молекулы (показаны лишь заметно заселенные); энергии первых семи вращательных уровней иона лежат внутри отмеченных интервалов.

изотопный эффект был обнаружен для реакций перезарядки между ионом Br^+ и молекулами HBr и DBr (реакции R1 и R2). Вряд ли этот эффект можно объяснить возможной разницей в энергобалансе реакций, так как он наблюдался для всех схем ионизации, и вариация энергии фотонов (а следовательно, избыток энергии, который преобразуется во внутреннюю или поступательную энергию частиц) для разных схем намного превосходит отличие в энтальпии образования продуктов.

Следует обратить также внимание на то, что при низких температурах уменьшилась относительная эффективность каналов реакций (R4) и (R8), соответствующих обмену зарядом (R4b и R8b) по сравнению с обменом атомом (R4a и R8a): с 50% при комнатной температуре [9] до 30% в свободной струе.

Среди реакций между тяжелыми частицами эффект (20–40%) влияния колебательной энергии на скорость реакции обнаружен только для (R3a) и (R4a). Отметим, что нам не удалось обнаружить какого-либо эффекта вращательной энергии иона на скорость реакций. Эксперименты в этом направлении основывались на том, что в процессе резонансной многофотонной ионизации заселяются лишь несколько вращательных уровней иона вокруг используемого вращательного перехода в ридберговское состояние [10, 22]. В большинстве наших экспериментов использовался самый низкий вращательный уровень промежуточной молекулы, т.е. линии $R(1)$ и $S(0)$. Специальные измерения, проведенные при ионизации через более высокие вращательные уровни, используя линии $R(4)$, $R(5)$, $S(3)$, $S(4)$, не обнаружили какого-либо изменения кинетики реакций.

Анализируя литературные данные о влиянии внутренней энергии реагентов на скорость ионно-молекулярных реакций, следует отметить, что в большинстве случаев эффект вращательного возбуждения иона не превышал 10%, в основном ослабляя реакционную способность [15–17], однако иногда это ослабление достигало и 300% [30]. Влияние колебательного возбуждения иона неоднозначно [4, 18–20]. В некоторых случаях колебательная энергия просто помогала преодолеть активационный барьер, в других – была важна для динамики реакций и конкуренции между различными каналами. Если реакция идет через создание столкновительных комплексов (что очень вероятно в нашем случае), то отрицательная зависимость от колебательного возбуждения может появиться как на входном канале реакции, вследствие уменьшения вероятности создания этих комплексов для возбужденных частиц, так и из-за появления дополнительного выходного канала – релаксации колебательной энергии иона.

Реакции ионов HBr^+, DBr^+ с молекулами H_2 и D_2

Эффективность реакций ионов HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) и DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) с молекулами H_2 и D_2 оказалась намного ниже, чем с родственными молекулами. Верхний предел реакции обмена $H \longrightarrow D_2$ (R5b) (табл. 2) был оценен из того факта, что ионы D_2Br^+ не наблюдались в экспериментах со смесями $HBr + D_2$. Константы скорости изотопного замещения $H \longrightarrow D$ (R5c) и $D \longrightarrow H$ (R9c) оказались весьма малыми и почти независящими от внутреннего состояния иона. Исключение составила реакция замены атома дейтерия в возбужденном состоянии иона DBr^+ на атом водорода, которая оказалась несколько эффективнее, чем другие аналогичные реакции.

Сильную зависимость от внутренней энергии иона демонстрируют реакции обмена атомами.

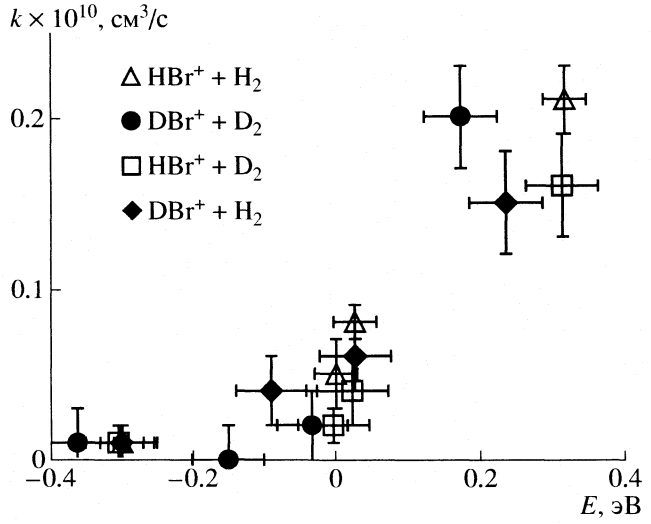


Рис. 6. Константы скорости реакций ионов HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) и DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) с молекулами H_2 и D_2 в зависимости от теплоты реакции.

Причина этой зависимости становится очевидной при рассмотрении энергетических диаграмм на рис. 5. Реакции ионов в основном спин-орбитальном и колебательном состоянии энергетически запрещены, даже с учетом уровня неопределенности данных об энтальпии образования реагентов и продуктов. Напротив, реакции ионов в состоянии (i = 1/2, v^+ = 1) энергетически допустимы и их скорости оказались самыми высокими. Реакции ионов в состояниях (i = 3/2, v^+ = 1) и (i = 1/2, v^+ = 0) могут быть энергетически выгодны или нет, в зависимости от вращательного возбуждения ионного и, особенно, нейтрального реагентов. Поэтому константы скорости этих реакций имеют промежуточные величины.

Пороговый эффект исследуемых реакций (R5a), (R6), (R9a), (R10) демонстрируется на рис. 6, где константы скорости построены в зависимости от величины:

$$\Delta E_{i,v} = E_{\text{kin}} + \Sigma_J \Sigma_{J^+} [\varepsilon_{i,v}(J, J^+) N_J N_{J^+}] - \Delta_f H^\circ,$$

где E_{kin} – столкновительная энергия, величина которой обсуждалась выше, $\varepsilon_{i,v}(J, J^+)$ – сумма внутренней энергии пары ион–молекула; $\Delta_f H^\circ$ – теплота реакции при T = 0 K [23, 24]; N_{J^+} – заселенности вращательных уровней ионов, определяемые процессом ионизации [4, 22]; N_J – замороженные заселенности вращательных уровней молекул (оценены в [7, 8]). Отметим, что горизонтальные доверительные интервалы отражают неопределенность в оценке энтальпии реакции, а вертикальные определяются погрешностями измерений.

Представленные данные о пороговом характере констант скорости в зависимости от энтальпии реакции очень хорошо соответствуют энергетической диаграмме на рис. 5. Однако вызывает некоторое удивление тот факт, что энергетически разрешенные и выгодные реакции ионов в возбужденных состояниях с молекулами H_2 и D_2 идут крайне медленно, почти на два порядка медленнее, чем предсказывает оценка эффективности захвата ионом молекулы на основании взаимодействия ион–индуцированный диполь (1.5×10^{-9} см^3/с).

Одной из причин столь низкой скорости реакций могла бы быть необычайно высокая скорость релаксации внутренней энергии ионов, которая приводила бы к их дезактивации. Несмотря на то, что по некоторым данным [31–33] скорость дезактивации колебательной энергии ионов может быть достаточно высока, достигая 10^{-11}–10^{-10} см^3/с, каналы передачи столь значительной энергии в условиях наших низкотемпературных экспериментов весьма ограничены. Преобразование ее во вращательные или поступательные степени свободы невозможно ввиду законов сохранения импульса и момента импульса. Передача внутренней энергии от одних ионов другим не снизила бы их общую реакционную способность. Эффективность процесса дезактивации внутренней энергии ионов путем передачи ее в колебательные степени свободы молекул H_2 и D_2 оценена в работе [8] как k = = (0–1) $\times 10^{-10}$ см^3/с. Если же эта энергия переходит в колебательную энергию тяжелых молекул, концентрация которых мала (<2%), то для достижения наблюдаемого эффекта скорость реакции должна быть очень высока (>10^{-9} см^3/с). Однако такая возможность опровергается результатами работы [4], в которой резонансно заселялись различные спин-орбитальные и колебательные состояния ионов HBr^+ или DBr^+ в смеси DBr + HBr (2 : 1) и по прошествии значительного времени, соответствующего нескольким столкновениям, наблюдали с помощью лазерно-индуцированной флюоресценции все то же начальное распределение внутренней энергии ионов. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что наблюдаемые низкие величины констант скорости энергетически разрешенных реакций между возбужденными состояниями ионов HBr^+, DBr^+ и молекулами H_2, D_2 невозможно объяснить процессами быстрой релаксации внутренней энергии ионов.

Еще одна причина низкой скорости этих энергетически разрешенных реакций может скрываться в присутствии какого-либо динамического барьера, не учтенного в нашем простейшем термодинамическом анализе. Проверка этой гипотезы требует дополнительных исследований, которые выходят за рамки данной работы.

Таким образом, в работе проведены подробные исследования механизмов, каналов и кинетики

низкотемпературных ионно-молекулярных реакций между ионами HBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+), DBr^+ ($^2\Pi_i$, v^+) в отдельных спин-орбитальных (i = 3/2, 1/2) и колебательных (v^+ = 0, 1) состояниях и молекулами HBr, DBr, H_2 и D_2. Для приготовления ионов в заданном внутреннем энергетическом состоянии использовался метод резонансной многофотонной ионизации, который предоставлял также возможность резонансной селективной ионизации молекул, содержащих разные изотопы атома брома, что позволило исследовать кинетику отдельных каналов реакций.

Скорости реакций ионов HBr^+, DBr^+ с родственными молекулами оказались очень высоки, порядка 10^{-9} $см^3/с$, что согласуется с оценками в рамках простых моделей взаимодействия иона с полярной молекулой. Сравнение с имеющимися в литературе данными, полученными при более высоких температурах, показывает хорошее соответствие, если принять во внимание предсказываемую теорией отрицательную температурную зависимость констант скорости. Реакции же отрыва ионом атомов от молекул H_2 и D_2 демонстрируют сильную зависимость от внутренней энергии ионов, которая объясняется скорее изменением общего энергобаланса реакций, чем специфическим влиянием возбуждения отдельных степеней свободы на динамику взаимодействия. Некоторые причины, по которым скорость этих реакций даже для верхних ионных состояний оказалась почти на два порядка ниже теоретических оценок, были проанализированы, однако однозначного объяснения этого факта пока не найдено.

Авторы благодарны за поддержку данной работы Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32316) и Национальному научному фонду США (грант № CHE-9984613).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gas Phase Ion Chemistry / Ed. by M.T. Bowers, N.Y.: Academic Press, 1979. V. 1, 2. 1984. V. 3.
2. *Smith M.A.* // Unimolecular and Bimolecular Ion-Molecule Reaction Dynamics / Ed. by C.Y. Ng, M. Baer and I. Powis. N.Y.: John Wiley, 1994. P. 183.
3. *Gerlich D.* // Advances in Chemical Physics. State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics / Ed. by C.Y. Ng, M. Baer. N.Y.: John Wiley, 1992. Part 1. P. 1.
4. *Xie J., Zare R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4293.
5. *Böhringer H., Arnold F.* // Int. J. Mass Spectrum Ion Proc. 1983. V. 49. P. 61.
6. *Rebrion C., Marquette J.B., Rowe B.R.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 6142.
7. *Belikov A.E., Mullen C., Smith M.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 6625.
8. *Belikov A.E., Smith M.A.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 358. P. 57.
9. *Green R.J., Xie J., Zare R.N. et al.* // Ibid. 1997. V. 277. P. 1.
10. *Xie J., Zare R.* // Ibid. 1989. V. 159. P. 399.
11. *Viggiano A.A., Doren J.M.V., Morris R.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 8120.
12. *Spanel P., Smith D.* // Intern. J. Mass Spectr. 1999. V. 189. P. 213.
13. *Mauclaire G., Lemaire J., Heninger M. et al.* // Intern. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1995. V. 150. P. 487.
14. *Sonnenfroh D.M., Leone S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1677.
15. *Chupka W.A., Russel M.E., Refaey K.* // Ibid. 1968. V. 48. P. 1518.
16. *Anderson S.L.* // Adv. Chem. Phys. 1992. V. 82. P. 177.
17. *Green R.J., Qian J., Kim H.-T., Anderson S.L.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 3002.
18. *Chupka W.A., Berkowitz J., Russel M.E.* // Proc. VI Intern. Cong. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions: Abstracts of Paper. Cambridge: MIT Press, 1969.
19. *Knoff W.J., Proch D., Kompa K.L.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 9426.
20. *Dressler R.A., Chiu Yu., Levandier D.J., Ng C.Y.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 8561.
21. *Penno M., Holzwarth A., Weitzel K.-M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1927.
22. *Wales N.P.L., Buma W.J., De Lange C.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4911.
23. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1.
24. *Tiedemann P.W., Anderson S.L., Ceyer S.T. et al.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 605.
25. *Ashkenas H., Sherman F.* // Proc. 4th Intern. Symp. on RGD. N.Y.: Academic Press, 1966. V. 2. P. 84.
26. *Huber K.P., Herzberg G.* // Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of the Diatomic Molecules. N.Y.: Van Nostrand, 1979.
27. *Belikov A.E., Ahern M.M., Smith M.A.* // Chem. Phys. 1998. V. 234. P. 195.
28. *Su T., Bowers M.T.* // Gas Phase Ion Chemistry. N.Y.: Academic Press, 1979. V. 1. P. 83.
29. *Moran T.F., Hamill W.H.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1413.
30. *Schlemmer S., Lescop E., Von Richthofen J. et al.* // Ibid. 2002. V. 117. P. 2068.
31. *Sudbo A.S., Loy M.M.T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 3646.
32. *Hawley M., Smith M.A.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 8662.
33. *Herbert L.B., Sims I.R., Smith I.W.M. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14928.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 920–925

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183.021:53.23+543.314

КИНЕТИКА СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ КОАГУЛЯЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42

© 2008 г. А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, В. В. Татарчук

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

Поступила в редакцию 15.02.2007 г.

Показан автокаталитический характер и рассчитаны константы скорости восстановления Au(III) моногидратом гидразина в мицеллярных растворах Triton N-42. Установлено, что рост зародыша золота происходит в результате поверхностного восстановления до полного заполнения полярной нанополости мицеллы. Расчетами по теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека показано, что дальнейшая судьба образовавшихся наночастиц зависит от энергии межчастичного взаимодействия: при малом радиусе частиц, высоком поверхностном потенциале и достаточной толщине поверхностного слоя ПАВ формируются стабильные системы. Рассчитаны зоны коагуляции в зависимости от структурных параметров наночастиц и мицелл: если наночастица вырастает больше 6.1 нм (при поверхностном потенциале менее 10 мВ и толщине поверхностного слоя ~1.6 нм), глубина потенциальной ямы превышает (по модулю) $3/2kT$, и в системе начинается коагуляция.

Мицеллярный синтез наночастиц металлов и их малорастворимых соединений – простой, доступный, но при этом весьма эффективный метод получения наночастиц заданного размера и формы [1–3]. Химические реакции, приводящие к образованию наночастиц, протекают только в полярных полостях обратных мицелл за счет межмицеллярного обмена [4]. В результате исходные структурные параметры гидрофильной полости определяют механизм протекания реакции и ограничивают рост частицы [5]. Однако не менее важны и физико-химические процессы, протекающие после синтеза: коагуляция и седиментация наночастиц. Зачастую синтез приводит к стабильным системам, в которых наночастицы совершают броуновское движение вместе с мицеллами, и их отделение от реакционной среды вырастает в отдельную задачу.

К сожалению, проблемам стабильности мицеллярных систем и способам ее регулирования посвящены, несмотря на очевидную актуальность, только единичные работы [6, 7]. Следует также отметить и несколько поверхностный характер большинства синтетических работ, что обусловлено направленностью на получение конечного результата. Таким образом, несмотря на огромное число работ, посвященных мицеллярному синтезу [8], до сих пор нет ответа на основные вопросы: как происходит рост зародыша, за счет чего мицелла ограничивает его рост, почему в одних и тех же мицеллах получаются наночастицы разного размера и многие другие.

Цель данной работы заключалась в попытке исследования основных физико-химических закономерностей и разработке общих подходов к проблемам мицеллярного синтеза. В качестве объекта исследований использовали наночастицы золота, которые привлекают своей необычайной красотой и таинственностью внимание исследователей со времен М. Фарадея [9]. При этом перспективы практического применения наночастиц золота практически не ограничены [10]. Четко выраженная полоса поверхностного плазмонного резонансного поглощения и ее чувствительность к размеру наночастицы позволяют практически одним методом (спектрофотометрическим или даже визуальным при качественных опытах) контролировать процессы синтеза, коагуляции и седиментации. Именно поэтому наночастицы золота – самые популярные модельные системы в нанохимии и нанотехнологии [8].

В работе [7] разработаны методы регулирования стабильности мицеллярных систем с наночастицами с целью их выделения из реакционной среды. При этом восстановлением порошкообразным боргидридом калия получали исходно стабильные системы с наночастицами. В работе [11] нами показано, что при восстановлении хлоридных растворов золота (III) моногидратом гидразина в мицеллах Triton N-42 зависимости оптической плотности от времени проходят через максимум. При этом увеличение исходного гидродинамического радиуса мицелл приводит к уменьшению максимума и его смещению в область больших времен (на рис. 1 экспериментальные результаты [11] представлены схематично).

Методами статического и динамического рассеяния света показано, что коагуляция и седиментация наночастиц начинаются только после точки максимума, а стабильные системы получаются при малых размерах мицелл и высоких концентрациях моногидрата гидразина. Отметим, что системы, в которых наночастицы находятся в маленьких мицеллах, начинают коагулировать раньше, чем в больших. Это представляется несколько странным, так как синтез в мицеллах с еще более меньшим размером приводит к формированию устойчивых систем (зависимость *3*, рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В качестве мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования 4 – Triton N-42 (Sigma) с концентрацией 0.25 моль/л. Органическим растворителем служил *н*-декан квалификации "ч". Водные растворы золота (III) готовили растворением навесок $HAuCl_4 \cdot H_2O$ (препарат получали по методике [12]) в 3 моль/л HCl ("х.ч."). Водную фазу с золотом вводили в органическую инъекционной солюбилизацией; восстановление Au(III) до Au(0) проводили последующей инъекцией водного раствора моногидрата гидразина.

Методики. Для определения электрокинетического потенциала наночастиц золота в мицеллярных системах использовали модифицированный метод подвижной границы [13]. Однородное электростатическое поле создавали в стеклянной оптической кювете между двумя горизонтальными плоскопараллельными платиновыми электродами площадью 4 $см^2$ и межэлектродным зазором 0.6 см. Раствор с наночастицами осторожно (с целью формирования четкой границы раздела) наслаивали на мицеллярый раствор того же состава, но без наночастиц. Толщина слоя с наночастицами составляла ~50% от общей; его верхняя часть непосредственно контактировала с электродом. Одновременно (с помощью горизонтальной оптической насадки от тензиометра Site 04) определяли скорость перемещения границ раздела (как верхней, отходящей от электрода, так и нижней) в зависимости от приложенной разности потенциалов. Для каждой разности потенциалов полярность электродов изменяли 4–5 раз; скорости движения рассчитывали при движении слоя как вверх, так и вниз, затем усредняли. Электрофоретическую подвижность для каждого состава определяли по углу наклона прямой скорость–потенциал. Относительная погрешность определения составила 10%.

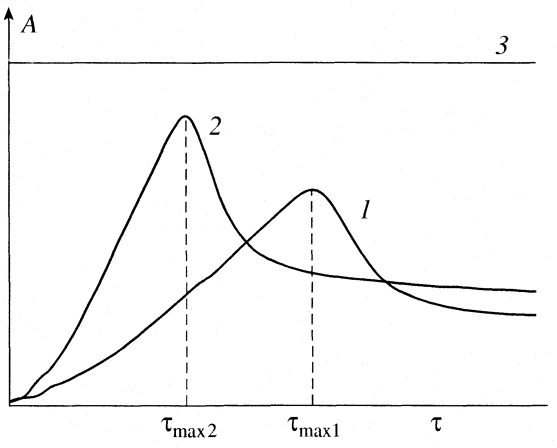


Рис. 1. Качественная зависимость оптической плотности от времени при восстановлении Au(III) гидразином для различных размеров мицелл: $r_{h1} > r_{h2} > r_{h3}$ [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты [11] свидетельствуют о том, что процессы восстановления и коагуляции протекают последовательно; это значительно упрощает ситуацию. Вначале рассмотрим процесс образования наночастиц, а затем проанализируем устойчивость образующихся систем.

Кинетика восстановления. Вид зависимостей оптической плотности мицеллярных растворов до максимума от времени (рис. 1) свидетельствует об автокаталитическом характере процесса восстановления золота (III). Поэтому его можно описать простой кинетической схемой [14]:

$$AuCl_4^- \longrightarrow Au^0 + 4Cl^-, \quad (k_1)$$

$$nAu^0 \longrightarrow Au_n^0, \quad \text{(быстро)} \qquad (1)$$

$$AuCl_4^- + Au_n^0 \longrightarrow Au_{n+1}^0 + 4Cl^-. \quad (k_2)$$

При введении восстановителя вначале образуются атомы золота, которые объединяются с образованием зародышей Au_n^0. Зародышем мы называем растущую частицу, размер которой меньше размера "материнской" полости мицеллы. Наночастицей зародыш становится только при ее полном заполнении. При этом размер зародыша в большой мицелле может превышать размер наночастицы, полученной в маленькой мицелле. Стадия образования зародышей протекает очень быстро за счет межмицеллярного обмена [4] и из кинетической схемы может быть исключена. Далее восстановление хлоридных комплексов золота (III) проходит на поверхности зародыша. По условиям синтеза, концентрация гидразина была много больше концентрации золота, поэтому в кинетические уравнения не вводилась. В соответствии с теорией Г. Ми [15], вклад в резонансное

Константы скорости восстановления Au(III) в зависимости от концентрации гидразина (c) и размеров мицелл ($P = 0.95$)

r_h, нм	V_s/V_0, об. %	$k_1 \times 10^3$, мин$^{-1}$	$k_2 \times 10^{-2}$, мин$^{-1}$ л моль$^{-1}$
$c = 0.003$ моль/л			
3.6	0.25	24.4 ± 0.1	8.56 ± 0.03
4.5	0.5	7.63 ± 0.05	7.98 ± 0.01
7.5	1	4.93 ± 0.03	7.218 ± 0.004
$c = 0.24$ моль/л			
9.7	2	22.6 ± 0.2	5.1 ± 0.1
13.6	3	22.93 ± 0.03	4.22 ± 0.01
18.5	4	15.50 ± 0.04	2.70 ± 0.01

поглощение в области малых размеров вносят все атомы частицы. Поэтому общую концентрацию [Au^0] восстановленных к моменту t атомов золота в единице мицеллярного объема можно рассчитать из оптической плотности раствора A (с учетом схемы (1) и материального баланса золота) по уравнению:

$$[Au^0] = \frac{A}{l\varepsilon} = c_{Au}\frac{k_1\{\exp[(k_1 + k_2c_{Au})t] - 1\}/k_2c_{Au}}{1 + k_1\exp[(k_1 + k_2c_{Au})t]/k_2c_{Au}}, \quad (2)$$

где l – толщина кюветы, ε – коэффициент молярного поглощения, c_{Au} – исходная концентрация золота (III). Уравнение (2) описывает экспериментальные зависимости, приведенные в работе [11], с погрешностью от 10 (в области начальных времен) до 0.4%. Рассчитанные кинетические константы приведены в таблице. Из них следует, что константы k_1 и k_2 уменьшаются с увеличением гидродинамических радиусов мицелл, в которых происходит восстановление. Увеличение концентрации гидразина приводит к росту k_1 и уменьшению k_2. По-видимому, солянокислый гидразин, образующийся из моногидрата в кислой среде, хемосорбируется на поверхности золота (об этом свидетельствует зависимость электрокинетического потенциала наночастиц от концентрации гидразина, приведенная ниже) и частично ее блокирует, что приводит к уменьшению k_2.

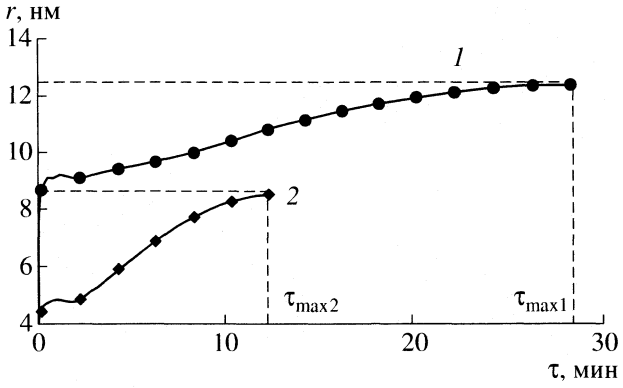


Рис. 2. Рост зародышевых наночастиц золота в процессе восстановления при различных размерах мицелл. Концентрация гидразина 0.24 М в пересчете на объем органической фазы, $r_{h1} = 13.6$ нм, $r_{h2} = 9.7$ нм.

Рост зародышей золота. Полученные результаты дают возможность наглядно представить динамику роста зародышей. Вначале образуется ограниченное число зародышей, далее в результате поверхностного восстановления происходит их рост; новых зародышей при этом практически не образуется. В рамках такой модели число зародышей ($N_{зар}$) легко оценить из исходного гидродинамического радиуса мицелл и оптической плотности в точке максимума. Из первого параметра рассчитывали объем полярной нанополости, а из второго – число восстановленных атомов золота (уравнение (2)). При этом предполагалось, что и мицеллы, и зародыши имеют сферическую форму. В результате рост радиуса зародыша $r_{зар}$ можно описать простой зависимостью:

$$r_{зар}(\tau) = \left(\frac{3V_{ат}A(\tau)N_A}{4\pi N_{зар}l\varepsilon}\right)^{1/3},$$

$$N_{зар} = \frac{3A_{max}N_AV_{ат}}{4(r_h - l_{hc})^3},$$

где $V_{ат}$ – объем одного атома золота (определен по значениям плотности и молекулярной массы золота), A_{max} – оптическая плотность раствора в точке максимума (рис. 1), N_A – число Авогадро, r_h – гидродинамический радиус мицеллы, l_{hc} – длина углеводородного радикала молекулы ПАВ.

Подчеркнем, что при рассмотрении роста зародышей мы не учитывали возможности их увеличения за счет объединения в результате межмицеллярного обмена (аналогично объединению атомов золота в начале синтеза). Простейшие геометрические оценки свидетельствуют о том, при контакте двух мицелл с большими зародышами их объединение должно сопровождаться либо образованием пустотной полости, либо растягиванием поверхностного слоя ПАВ. Эти процессы требуют дополнительных энергетических затрат [16], а потому невыгодны.

Зависимость радиуса зародыша от времени для двух систем (для остальных зависимости аналогичны) приведена на рис. 2. В больших мицеллах формируются зародыши большего размера, однако они растут медленнее (зависимость *1*), и им предстоит заполнить полость большего размера, чем в маленьких мицеллах. Поэтому максимум

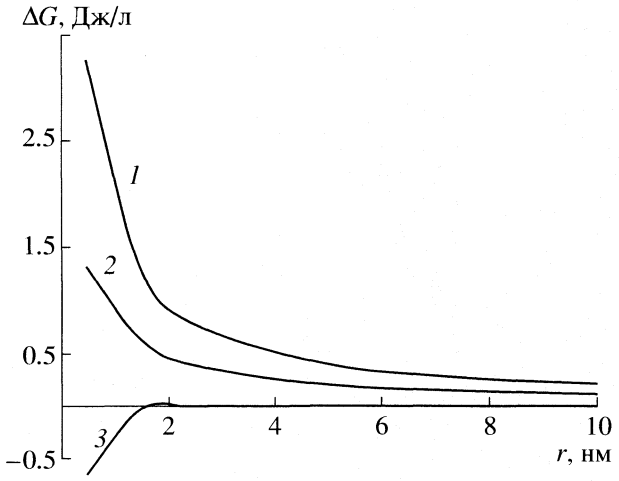


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса для процесса диспергирования от размеров наночастиц золота при различной поверхностной энергии: *1* – 100, *2* – 50, *3* – 0.1 мН/м.

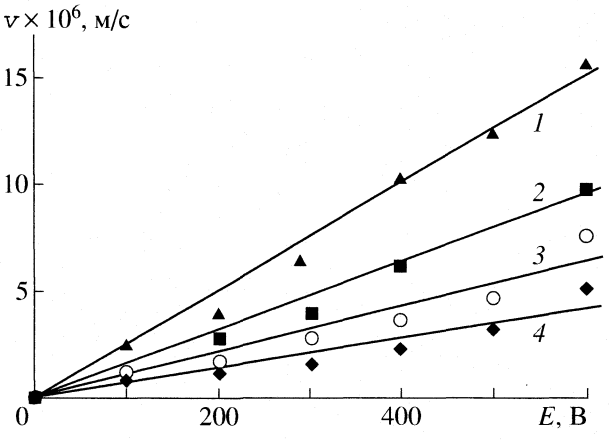


Рис. 4. Зависимости скорости движения наночастиц золота от разности потенциалов между электродами при различной концентрации восстановителя в пересчете на объем органической фазы: *1* – 0.16, *2* – 0.12, *3* – 0.08, *4* – 0.04 М.

оптической плотности с ростом размеров мицелл сдвигается в область больших времен (рис. 1). Для последующего анализа зависимостей необходимо более детальное исследование стабильности систем с наночастицами по отношению к коагуляции.

Стабильность мицеллярных систем с наночастицами золота. Прежде всего, следует отметить термодинамическую нестабильность систем с наночастицами. Энергия Гиббса процесса диспергирования, рассчитанная в соответствии с подходом Щукина–Ребиндера [17], положительна во всем диапазоне размеров наночастиц (рис. 3) при различных значениях поверхностной энергии (по разным оценкам, поверхностная энергия металлов $\geqslant$100 мН/м [18]).

При кинетическом рассмотрении стабильности используется ряд модельных представлений: быстрая, медленная и обратимая коагуляция [19]. В двух последних случаях скорость коагуляции определяется энергией межчастичного взаимодействия $E_{общ}$, которая, в соответствии с теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, состоит из трех составляющих: электростатического [20] и осмотического отталкивания и ван-дер-ваальсовского притяжения [6]:

$$E_{общ} = E_{эл} + E_{осм} + E_{вв},$$

$$E_{эл} = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R^2\psi_0^2/(h + 2R),$$

$$E_{осм} = \frac{4\pi RkT}{v_{solv}}\phi^2\left(\frac{1}{2} - \chi\right)\left(l - \frac{h}{2}\right)^2,$$

$$E_{вв} = -\frac{A}{6}\left[\frac{2R^2}{h_c^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{h_c^2} + \ln\left(\frac{h_c^2 - 4R^2}{h_c^2}\right)\right],$$

где ψ_0 – поверхностный потенциал наночастиц, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ϕ – объемная доля, занимаемая молекулой ПАВ, v_{solv} – молекулярный объем растворителя, χ – параметр Флори–Хагенса, A^* – сложная константа Гамакера, h – расстояние между поверхностями наночастиц золота, $h_c = h + 2R$ – расстояние между центрами частиц. Расчет проводили для модельной системы: сферические наночастицы золота радиусом R, покрытые адсорбционным слоем молекул ПАВ толщиной l. Сложную константу Гамакера A^* рассчитывали из констант Гамакера для золота (45.3×10^{-20} Дж [6]) и *н*-декана (6.86×10^{-20} Дж [21]) по формуле:

$$A^* = (A_1^{1/2} - A_2^{1/2})^2.$$

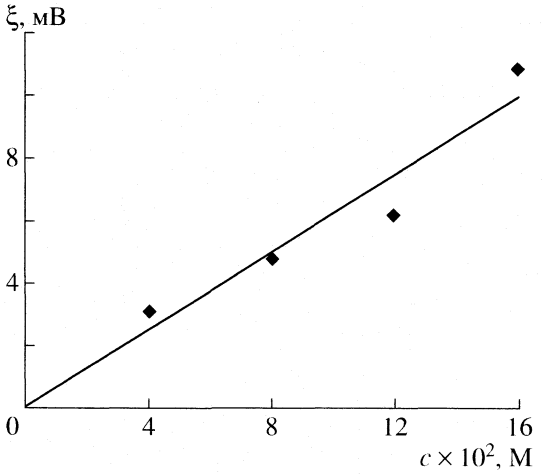


Рис. 5. Зависимость ξ-потенциала от концентрации гидразина при r_h = 7.5 нм.

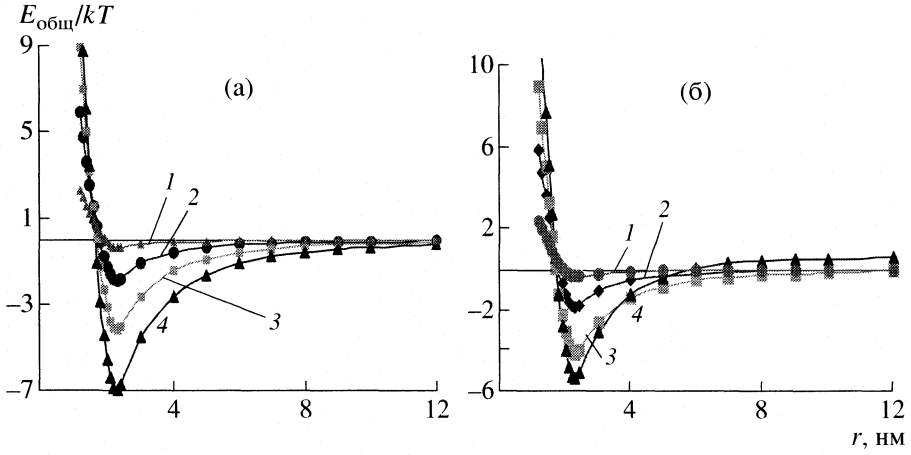


Рис. 6. Зависимости энергии парного взаимодействия наночастиц золота в *н*-декане от расстояния между частицами при их различных размерах: *1* – 2.5, *2* – 5, *3* – 7.5, *4* – 10 нм; $\varphi = 0$ (а) и 10 мВ (б). Толщина поверхностного слоя ПАВ 1.2 нм.

При этом предполагали, что константа Гамакера адсорбционного слоя ПАВ совпадает с соответствующей величиной для декана. Для расчетов электростатического взаимодействия мы использовали приближенную формулу, пренебрегая экранировкой поверхностного потенциала противоионами [20]. Оценки свидетельствуют о том, что в общем случае при взаимодействии наночастиц золота в среде декана следует учитывать все взаимодействия, в том числе электростатическое; при этом возможно образование как максимума, так и минимума. Уменьшение поверхностного потенциала и увеличение размеров мицелл приводят к уменьшению первого максимума и увеличению глубины потенциальной ямы. Поэтому для проведения расчетов для конкретных параметров наших систем необходимо определить поверхностный потенциал наночастиц.

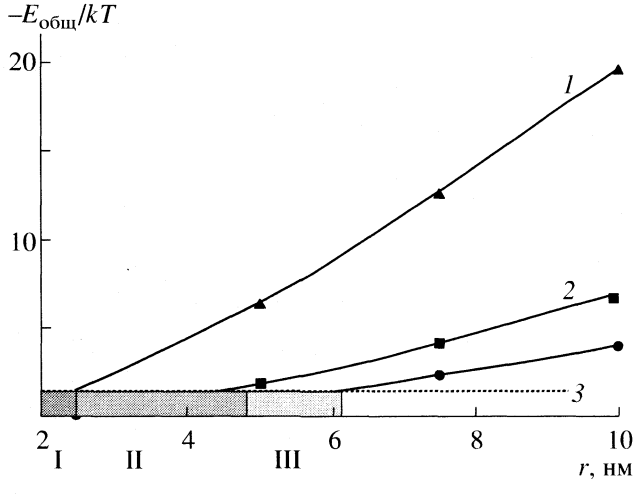


Рис. 7. Зависимости энергии парного взаимодействия наночастиц золота от размеров наночастиц при различных значениях толщины *l* адсорбционного слоя ПАВ: *1* – 0.8, *2* – 1.2, *3* – 1.6 нм; $r_{кр}$ = 2.7 (зона I), 4.3 (зона II) и 6.1 нм (зона III).

Определение поверхностного потенциала наночастиц. Зависимости скорости движения наночастиц от приложенной разности потенциалов при различной концентрации гидразина приведены на рис. 4. Для расчета электрокинетического потенциала использовали формулу Гюккеля [13]:

$$\zeta = 3v\eta a/2E\varepsilon\varepsilon_0,$$

где ζ – электрокинетический потенциал, v – скорость движения наночастиц золота, η – динамическая вязкость, a – расстояние между электродами, E – разность потенциалов между электродами, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (в данном случае декана), ε_0 – диэлектрическая постоянная. При использовании данного уравнения предполагается, что произведение радиуса наночастицы на приведенную толщину двойного электрического слоя много меньше единицы.

В изученных системах электрокинетический потенциал оказался невысоким и падал практически до нуля с уменьшением концентрации гидразина (рис. 5).

Расчет энергии межчастичного взаимодействия. Рассчитанные потенциальные кривые парного межчастичного взаимодействия приведены на рис. 6. Из них следует, что электростатическое взаимодействие в нашем случае оказывает малое влияние на глубину потенциальной ямы (для расчетов использовали приближение: $\psi_0 \approx \zeta$). Более сильное влияние оказывает размер частиц и толщина адсорбционного слоя (создаваемая молекулами ПАВ), которая определяет осмотическое отталкивание. Зона устойчивости (область, где глубина потенциальной ямы меньше по модулю энергии теплового движения – $3/2kT$) оказывает-

ся очень узкой (рис. 7): критический радиус наночастицы не более 2.7 нм при толщине поверхностного слоя 0.8 нм, не более 4.3 нм при длине радикала 1.2 нм и 6.1 нм при его длине 1.6 нм. К сожалению, молекула Triton N-42 имеет довольно сложное строение (например, по сравнению с молекулой АОТ): длина полярной части (1.8 нм) значительно превосходит длину неполярного радикала (1 нм). Поэтому сложно оценить толщину поверхностного слоя, покрывающего наночастицу. Если исходить из того, что система становится нестабильной при $r_h > 7.7$ нм, то она составляет ~1.6 нм.

Полученные результаты согласуются с данными работы [7], в которой были исследованы способы регулирования устойчивости мицеллярных систем с наночастицами. Увеличение гидродинамического радиуса мицелл дополнительной солюбилизацией раствора 3 моль/л HCl приводило к началу коагуляции. Потерю стабильности при неизменном радиусе мицелл вызывали также добавки хлороформа (уменьшение осмотической составляющей за счет перевода части молекул из поверхностного слоя в объем раствора).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках рассмотренной модели мицеллярный синтез наночастиц золота в мицеллах Triton N-42 при использовании гидразина в качестве восстановителя можно представить следующим образом. На первой стадии восстановленные атомы золота быстро объединяются с образованием ограниченного числа зародышей. Далее происходит их рост за счет восстановления Au(III) на поверхности частиц. Мицеллярный обмен обеспечивает подвод к зародышу гидразина и золота (III). Ван-дер-ваальсовское взаимодействие в это время мало вследствие малых размеров зародышей, больших расстояний между ними и частичного ослабления взаимодействия водной прослойкой. Поэтому в процессе роста коагуляция отсутствует. При заполнении зародышем всей полости в зависимости от исходного размера полости возможны два варианта: 1) если радиус наночастицы меньше критического (при данной толщине поверхностного слоя), то образуются устойчивые мицеллярные системы с наночастицами; 2) если больше, то в системе начинается коагуляция. Чем больше исходный размер мицелл, тем дольше растет зародыш, и коагуляция при этом наступает позже.

Важно отметить, что в соответствии с рассмотренным подходом до золота (0) восстанавливается не все исходное золото (III), так как в первый момент образуется ограниченное число зародышей. Следовательно, и выход наночастиц в процессе мицеллярного синтеза будет зависеть от мицеллярной структуры (90%-ный выход получен только для исходно стабильных систем с наночастицами, подвергшимися принудительной коагуляции [7]). Для систем с большими мицеллами выход конечного продукта значительно меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32308).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiang C.-L., Hsu M.-B., Lai L.-B.* // J. Solid Chem. 2004. V. 177. № 11. P. 3891.
2. *Capek I.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2004. V. 110. № 1–2. P. 49.
3. *Lisiecki I.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 25. P. 12231.
4. *Fletcher P.D.J., Robinson B.H.,* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. B. 87. № 6. S. 2607.
5. *Uskokovic V., Drofenik M.* // Surface and Letters. 2005. V. 12. № 2. P. 239.
6. *Herrera A.P., Resto O., Briano J.G., Rinaldi C.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. № 7. P. 618.
7. *Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С. 786.
8. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Азбука-2000, 2006. 155 с.
9. *Faraday M.* // Philos. Trans. Roy. Soc. (L.) 1857. V. 147. P. 2139.
10. *Xu X., Stevens M., Cortie M.B.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 11. P. 2259.
11. *Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2220.
12. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / Под ред. О.Е. Звягинцева. М.: Наука, 1965. 314 с.
13. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез М.: Наука, 1976. 332 с.
14. *Татарчук В.В., Булавченко А.И* //. Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1331.
15. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 536 с.
16. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
17. *Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. журн. 1958. Т. 20. № 5. С. 645.
18. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. М.: Мир, 1979. 564 с.
19. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 538 с.
20. *Зонтаг Г., Штренге К.* Коагуляция и устойчивость дисперных систем. Л.: Химия, 1973. 130 с.
21. *Кругляков П.М., Ровин Ю.Г.* Физикохимия черных углеводородных пленок. М.: Наука, 1978. 183 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 926–930

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 66.097,057

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА: ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕАГЕНТОВ

© 2008 г. Н. И. Алексеев*, Ю. Г. Осипов**, С. В. Половцев**, С. А. Керножицкая**, А. К. Сироткин**, Н. А. Чарыков**

*Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

**ЗАО "Инновации ленинградских институтов и предприятий", Санкт-Петербург

E-mail: aleks@mail.ioffe.ru; NIAlekseyev@ilip.ru

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Исследованы оптимальные условия проведения реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в порошкообразной смеси сода–магний с точки зрения получения наибольшего количества углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что выход нанотрубок и нановолокон малочувствителен к выбору количества катализатора. Установлено, что заметное увеличение выхода нанотрубок перестает наблюдаться при относительном содержании катализатора выше 10 мас. %. Впервые реализована реакция СВС с железо-никелевым катализатором в смеси известняк–магний, т.е. с наиболее дешевым порошкообразным реагентом, содержащим углерод. Показано, что процесс приводит к рождению небольшого числа УНТ, нановолокон; наблюдаются также кубические кристаллы, преимущественно MgO.

В [1] нами впервые был описан метод получения углеродных нанотрубок (УНТ) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данное сообщение посвящено попыткам оптимизировать этот процесс за счет подбора оптимального количества добавляемого катализатора, а также получению нанотрубок с более дешевыми исходными реагентами, нежели описанные в [1].

Под реакцией СВС понимается реакция, вызываемая локальным выделением тепла на границе смеси порошкообразных (как правило) реагентов, которая распространяется затем за счет тепловыделения в области реакции и передачи тепла от горячих областей смеси к холодным [2]. Метод СВС широко применяется для синтеза самых разнообразных материалов, в том числе и неуглеродных наноматериалов [3]. Схема установки, используемой нами для получения УНТ в режиме СВС, вполне традиционна и приведена в [1].

Исходные продукты для проведения реакций СВС с целью получения УНТ должны браться таким образом, чтобы один из них был носителем углерода, а другой – его восстановителем, например,

$$Na_2CO_3 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + C + Na_2O, \quad (1)$$

$$CaCO_3 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + CaO + C. \quad (2)$$

Как показано в [1], СВС позволяет получать в реакциях такого типа углеродные нанотрубки лишь при добавлении к исходной смеси реагентов третьего компонента – одного из известных катализаторов получения УНТ, например металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni). В противном случае формируются лишь сфероподобные сажевые частицы углерода.

В отличие от пиролитических методов выращивания УНТ на заранее приготовленной подложке, метод СВС не контролируем в том смысле, что локальные параметры процесса практически не поддаются непосредственному наблюдению. В этом процесс схож с дуговым методом синтеза УНТ с катализатором [4]. Соответственно, как и в случае дуги, можно надеяться на оптимизацию процесса подбором количества катализатора по отношению к реагентам. В дуговом методе оптимальная для роста нанотрубок пропорция составляет ~1 мас. % катализатора по отношению к углероду в теле анода.

На рис. 1 и 2 показаны электронные фотографии продукта СВС-синтеза при 50 и 5% массовом содержании катализатора по отношению к смеси сода–магний. Никелевый катализатор использовался в виде оксида NiO, откуда в ходе реакции с магнием восстанавливался никель.

Как и в [1], образцы анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа TEM-100S (JEOL) при увеличении (10–100)000, после ультразвукового диспергирования в толуоле.

Пределы изменения содержания никеля выбраны из следующих соображений. Так как неиз-

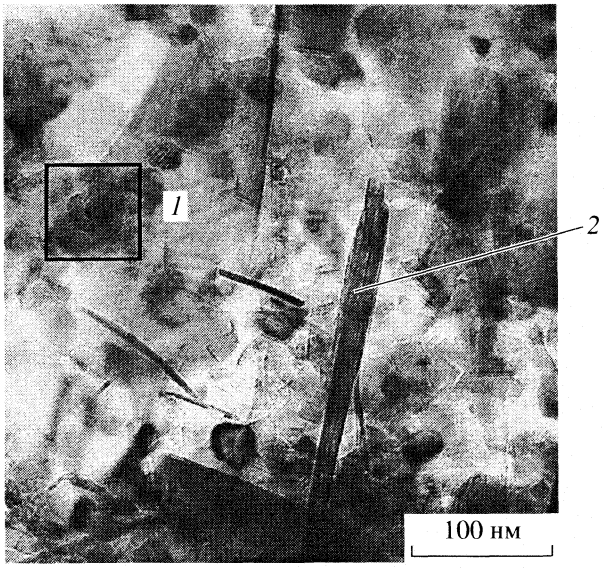


Рис. 1. Электронная фотография фрагмента СВС-материала при добавлении 50% катализатора (NiO) к смеси реагентов сода – магний: *1* – капсулированная нанокапля металлического катализатора, *2* – кубические кристаллы MgO.

вестно заранее, является ли наночастица катализатора, откуда идет непосредственный рост нанотрубки, твердой частицей карбида металла или жидкой нанокаплей металла, пересыщенной катализатором, в СВС-процессе можно пытаться смоделировать обе эти ситуации.

К сожалению, в обоих случаях добиться значительного увеличения содержания нанотрубок по сравнению с исходным вариантом, описанным в [1] (10% катализатора), не удалось. При малом добавлении катализатора структура характеризуется переплетением большого количества наноуглеродных волокон (рис. 2). Нанотрубок при этом практически нет; встречается лишь небольшое количество углеродных наночастиц, заключающих в себе наноразмерные кластеры никеля (рис. 3, а также *1* на рис. 1). При большом содержании никеля количество таких структур (одна из них показана в крупном масштабе на рис. 3) резко нарастает и одновременно резко уменьшается количество сфероподобных сажевых аморфных частиц, но количество нанотрубок растет незначительно. Характерная длина таких нанотрубок (рис. 1) составляет несколько десятков нм. Часть нанотрубок собрана в пучки (*2* на рис. 1).

Малость количества получаемых нанотрубок можно было предвидеть. Характерный размер частиц металлического катализатора, получаемого механическим измельчением и вносимого в смесь реагентов, составляет величину не менее единиц мкм. На частицах такого размера, как показывает опыт экспериментов по пиролитическому получению нанотрубок [5, 6], образуются,

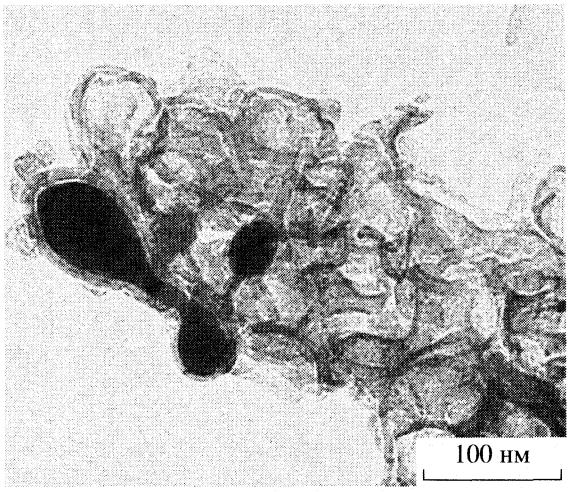


Рис. 2. Электронная фотография образца СВС-продукта, полученного в системе сода–магний при добавлении 50 мас. % катализатора в форме NiO.

как правило, лишь нановолокна. Для того чтобы рассчитывать на получение многослойных, а тем более однослойных нанотрубок, надо обеспечить последовательность событий, аналогичную HIPCO-методу синтеза УНТ [7]: частицы металлического катализатора необходимо в ходе СВС испарить в толще смеси реагентов, дать им кластеризоваться и завершить образование УНТ на сформированных кластерах до того, как эти кластеры станут чересчур большими (>100 нм). Характерное время испарения капель катализатора микронного размера можно оценить из максвелловского решения задачи об испарении единичной сферической капли [8]: поток испаряемых с капли атомов составляет

$$4\pi DR(n_s - n_\infty),$$

где D – коэффициент диффузии атомов, R – текущий радиус капли, n_s, n_∞ – концентрации пара у

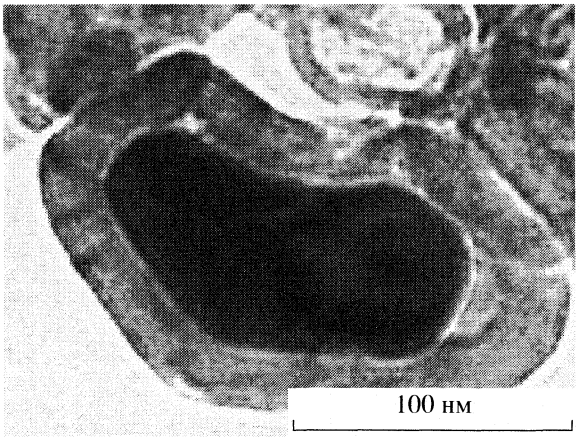


Рис. 3. Электронная фотография фрагмента СВС-продукта в системе сода–магний при добавлении 50% катализатора в форме NiO.

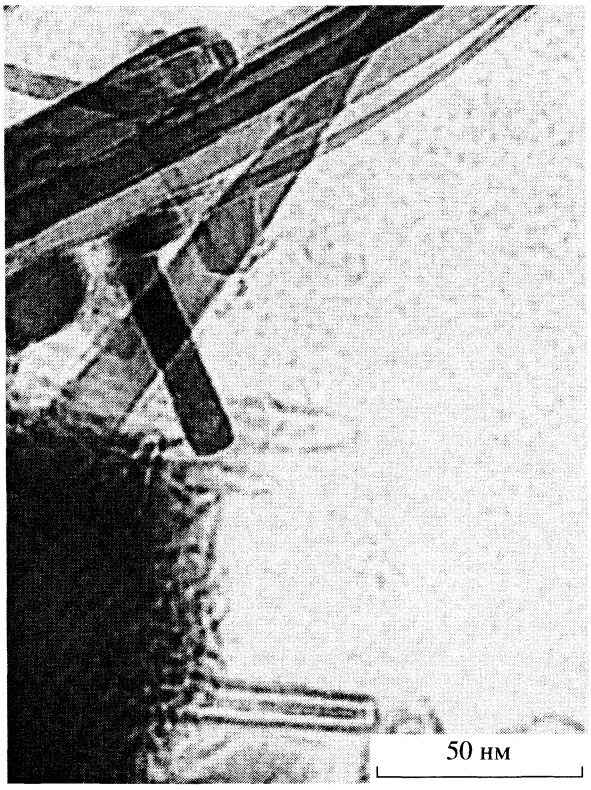


Рис. 4. Электронная фотография СВС-продукта, полученного в системе известняк–магний.

поверхности капли и на бесконечности. Отсюда характерное время испарения составляет

$$\tau \sim n_{\text{Met}} R_0^2 / D n_s,$$

где n_{Met} – концентрация атомов металла в капле. Для микронных частиц металла группы железа $\tau \sim (10^{-7}–10^{-5})$ с в зависимости от температуры T.

Очевидно, что при столь малом времени обеспечивается как расплавление капель, так и их испарение, несмотря на быстроту распространения реакции СВС (не менее 0.1 см/с). Однако в условиях ограниченного объема и отсутствия свободного разлета атомов металла (в отличие от дуги и условий HIPCO-метода) неизбежной оказывается быстрая последующая кластеризация с неконтролируемым ростом размера кластеров и затем нанокапель металла.

Как видно из электронных фотографий, типичный размер возникающих нанокапель составляет ~100 нм. При этом возникновение однослойных нанотрубок заведомо исключено, и типичным результатом пересыщения нанокапли углеродом должно быть образование наноуглеродного волокна или капсулирование нанокапли в фуллереноподобную оболочку. Не исключено, однако, и образование многослойных нанотрубок, если капля находится достаточно долгое время в области высокой температуры (>700–800°C).

Для системы сода–магний максимальная температура в области реакции СВС оценивалась в [1] на уровне выше 1200°C, однако существует она в течение незначительного промежутка времени, определяемого быстротой распространения реакции СВС. Этого времени хватает на выделение углерода в виде волокна либо на зарождение на поверхности нанокапли графенового островка [9, 10] – потенциального зародыша нанотрубки, однако не хватает для отрыва этого островка от поверхности и роста нанотрубки – область необходимой для такого отрыва температуры, судя по всему, успевает в условиях СВС уйти вперед. Возможность же замедлить распространение реакции СВС, как показано в [1], крайне незначительна. В этих условиях возможным (помимо возникновения волокна) оказывается лишь распространение островка вокруг поверхности каталитической нанокапли и ее капсулирование. Такая капсула (одна из них и показана на рис. 3а) не обязательно является конечным этапом развития нанокапли. Выделение внутренних по отношению к исходному графеновых слоев и разогрев металла в нанокапле излучением [11] могут привести к ее разрыву и формированию многослойной нанотрубки, заполненной металлом (как на рис. 2). В условиях быстрого охлаждения такой "выброс" может быть лишь однократным. Нанотрубок "бамбукового" типа нами не наблюдалось.

Утверждать или отрицать в условиях СВС роль карбидов в образовании УНТ весьма сложно. При $T \geq 700$°C карбиды металлов группы железа не образуются [12]. С другой стороны, образование УНТ или нановолокна из карбида на стадии спада температуры тоже маловероятно, так как наличие карбида резко осложняет растворение углерода в частицах катализатора.

Исходя из изложенного, логика исследования СВС состояла в следующем. Так как метод СВС нельзя использовать для синтеза материала с высоким содержанием УНТ, интерес представляет определение границ метода при движении от весьма дорогих исходных компонентов (но обеспечивающих максимальный выход углерода и одновременно – тепла для поддержания синтеза, таких, как фторопласт-порошкообразный литий [1] и т.п.) к более дешевым (сода–магний и, наконец, известняк–магний) и упрощении условий синтеза (от взаимодействия в вакууме к реакции на воздухе).

С этим и связан выбор наиболее дешевого из всех мыслимых порошкообразных носителей углерода – известняка $CaCO_3$ в реакции (2). Вместе с тем, если ориентироваться на использование продуктов СВС как модификаторов композиционных

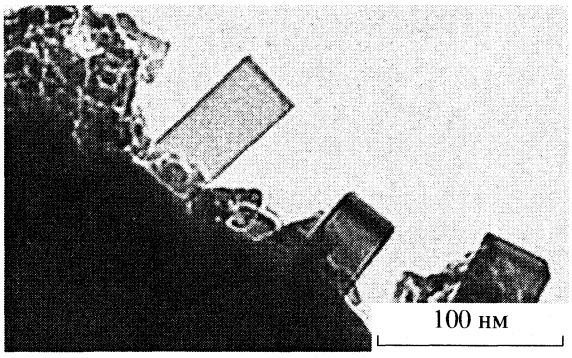


Рис. 5. Наноразмерные кубические кристаллы.

материалов (например, бетона), компоненты более дорогих носителей углерода (например, натрий, как в случае соды) не оптимальны для образования эффективных связующих. Гораздо перспективнее известняк, хотя с точки зрения выхода углерода реакция расщепления известняка (2) менее выгодна, нежели, например, реакция расщепления соды (1), и дает меньший тепловой эффект (80 ккал/моль против 140 ккал/моль в (1), что ставило под сомнение ее реализуемость в режиме СВС.

Тем не менее, результаты эксперимента оказались обнадеживающими. Так, на рис. 4 показана электронная фотография продукта, полученного при следующем соотношении масс компонентов: смесь известняк–магний, рассчитанная по стехиометрии (суммарно 15 г), и смесь $NiO–Fe_2O_3$ в соотношении 1:1 суммарной массы 0.8 г (~5 мас. %).

Видно, что структура углеродных отложений несколько отличается от продуктов СВС в системе сода–магний. Наблюдаются нанотрубки со структурой, схожей с α-нанотрубками [13] и характеризующейся рыхлыми стенками. Наряду с нанотрубками значительную часть продуктов реакции составляют кубические кристаллы со стороной (30–40) нм (рис. 5). Электронная фотография одного из таких кристаллов ("столбик") в более подробном масштабе показана на рис. 6.

Анализ кристаллических фаз основных, побочных продуктов реакции и, возможно, непрореагировавших исходных веществ в реакции (2) (Mg, MgO, Ca, CaO, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) показывает, что кубической решеткой обладают Ca, CaO и MgO. Эксперименты по рентгеновской дифракции, проводившиеся на дифрактометре D/max фирмы Rugaku (Japan), показывают, что среди таких кристаллов доминирует оксид магния (его доля составляет 65% – примерно вчетверо больше, чем CaO) – рис. 7.

Помимо нанотрубок и кристаллов CaO и MgO наблюдалось, наконец, некоторое количество запутанных углеродных волокон без видимого канала, аналогичных нановолокнам, наблюдаемым

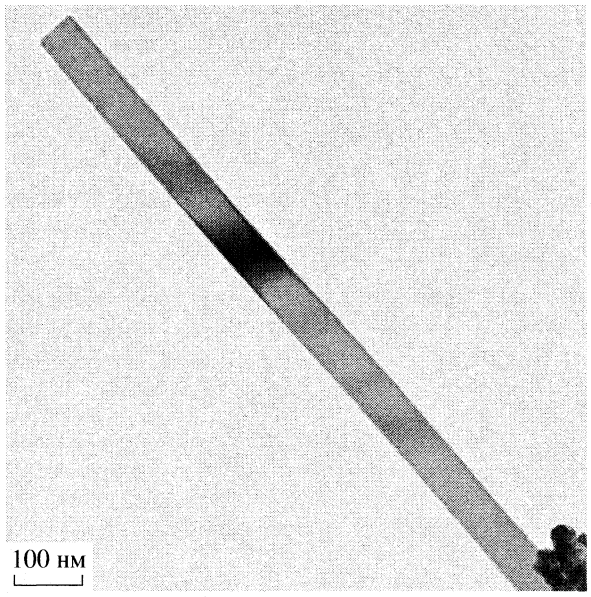


Рис. 6. Типичный вид вытянутого кубического нанокристалла-"столбика".

при СВС-синтезе в системе сода–магний и описанным в [1].

Таким образом, реакция СВС в системе сода–магний с целью получения углеродных нанотрубок УНТ весьма малочувствительна к выбору количества катализатора. Заметное увеличение выхода нанотрубок перестает наблюдаться при увеличении относительного содержания катализатора >10 мас. %.

Реакция СВС реализуема в системе известняк–магний, т.е. с наиболее дешевым порошкообраз-

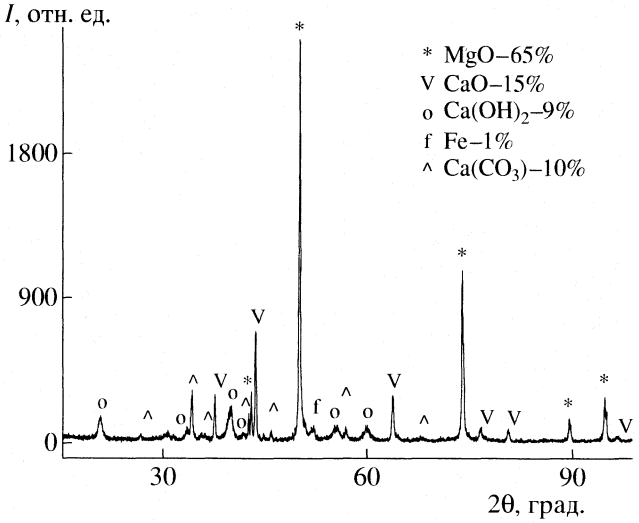


Рис. 7. Рентгенограмма продукта СВС в системе известняк–магний. Излучение CuK_α с $\lambda(CuK_\alpha) = 1.789$ Å. Скорость сканирования 20 град/мин.

ным реагентом, содержащим углерод, несмотря на сравнительно небольшую теплоту реакции. Процесс приводит к рождению небольшого числа УНТ (не более нескольких мас. %). Наблюдается также некоторое количество кристаллической фазы (преимущественно в виде MgO), которая, в совокупности с нанотрубками и нановолокнами, может представлять интерес с точки зрения приложений полученного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы" (государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alekseev N.I., Arapov O.V., Polovtsev S.V. et al.* // Russian J. of Physical Chemistry. 2005. V. 79. Suppl. 1. P. 181.
2. *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. 20 лет поисков и находок. Препринт Ин-та структурной макрокинетики АН СССР. Черноголовка, 1989. 56 с.
3. *Сычев А.Е., Мержанов А.Г.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. Р. 157.
4. *Крестинин А.В.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 21.
5. *Раков Э.Г.* // Там же. 2004. Т. 48. № 5. Р. 12.
6. *Fursikov P.V., Tarasov B.P.* // International Scientific J. Alternative Energy and Ecology. 2004. V. 10. № 18. P. 24.
7. *Nicolaev P., Bronikowsky M., Bradley R.K. et al.* // Chem. Phys. Letters. 1999. V. 313. P. 91.
8. *Козырев А.В., Ситников А.Г* // Успехи физ. наук. 2001. V. 171. № 7. С. 765.
9. *Алексеев Н.И.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 8. С. 1518.
10. *Бутенко Ю.В., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Л.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 791.
11. *Kovalevski V.V., Safronov A.N.* // Carbon. 1998. V. 36. P. 963.
12. *Буянов Р.А.* Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 578 с.
13. *Nishino H., Nishida R., Matsui T. et al.* // Carbon. 2003. V. 141. P. 2819.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 931–939

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

БАРЬЕРЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ В ОБЛАСТИ НАРУШЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ АДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ

© 2008 г. А. М. Долгоносов, А. Г. Прудковский

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2006 г.

Найдено распределение для жесткой и нежесткой форм адсорбированной молекулы. Показано, что процесс нарушения жесткости адсорбированных молекул сопровождается слабым нелинейным эффектом, проявляющимся в зависимости константы Генри от температуры. Предложен метод определения барьера внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы адсорбции молекулы. Определены барьеры вращения по С–С- и С–О-связям для ряда молекул.

Различают заторможенное и реальное внутримолекулярное вращение [1, 2]: первый термин обозначает существование полного набора устойчивых конформаций, получающихся в результате вращения вокруг какой-либо связи, а второй – реальный процесс с вращательной степенью свободы, возникающий при преодолении потенциального барьера, называемого барьером вращения. Преодоление барьера вращения возможно, в частности, у адсорбированной молекулы из-за роста ее внутренней энергии. При появлении у молекулы внутренней вращательной свободы фрагменты располагаются относительно поверхности однородного адсорбента оптимальным с энергетической точки зрения образом, в результате чего энергия адсорбции молекулы резко возрастает. Ниже будет показано, что, несмотря на статистическое сглаживание этого эффекта, *он, в принципе, наблюдаем и, по всей вероятности, представляет собой двумерный фазовый переход второго рода.* В литературе обсуждаемый эффект не идентифицирован. Описание этого довольно тонкого эффекта требует уточнения описания энергии адсорбции по сравнению с традиционными подходами, применяющимися в молекулярно-статистической теории [2.3], что и рассмотрено, в первую очередь, в настоящей работе.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Понятие обобщенного заряда молекулярного фрагмента

Основная идея развиваемого нами подхода заключается в отказе от принципа аддитивности атом-атомных потенциалов, о некорректности которого при описании энергии жестких молекулярных структур хорошо известно (см., например, [4]). В частности, при использовании аддитивной схемы отсутствует возможность выявления изучаемого здесь эффекта. Для более корректного учета вкладов элементов жестких фрагментов в общую энергетику нами введено понятие обобщенного заряда молекулы как коэффициента пропорциональности в ее энергии взаимодействия с другой молекулой:

$$U_{12} = q_1 q_2 f(r_{12}), \qquad (1)$$

где q – обобщенный заряд атома или молекулы, r_{12} – расстояние между частицами.

Обобщенный заряд атома по определению аналогичен (с точностью до функции расстояния) атом-атомному потенциалу взаимодействия данного атома с некоторым эталонным атомом. Различие указанных понятий обусловлено применяемыми для них правилами сумм. Ниже приведено правило сумм для обобщенных зарядов, выводимое из модели многокомпонентного электронного газа, обобщающей модель Томаса–Ферми.

В настоящей работе важно различать два типа одинарных ковалентных связей: жесткие и нежесткие. Под нежесткой связью подразумевается ковалентная связь с нарушенной торсионной (конформационной) жесткостью, т.е. связь, по которой происходит взаимное вращение фрагментов. Из этого определения следует, что нежесткими не могут быть кратные связи и связи, являющиеся ребрами циклов. Представим молекулу общего вида состоящей из трех частей A, B и C, причем первые две связаны жестко, а B и C – нежестко. Обобщенные заряды указанных частей склады-

ваются в обобщенный заряд всей молекулы по следующему закону:

$$q_{AB-C} = (q_A^b + q_B^b)^{1/b} + q_C, \quad (2)$$

где $b = 4/3$ для области притяжения ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Благодаря использованию закона сложения (2) новая характеристика объектов межатомных (МА) полей – обобщенный заряд не требует эмпирических поправок. Обоснование введения понятия обобщенного заряда, закона сложения (2) и метода расчета межатомных взаимодействий в целом было дано в [5, 6] на базе теории неоднородного электронного газа (метода Томаса–Ферми) [7], развитой в работах [8, 9] на случай многокомпонентного электронного газа.

Выражение для обобщенного заряда через аддитивную характеристику чисел электронов, достигающих рассматриваемой области МА-поля, имеет вид:

$$q \equiv e\left(\sum_{j=1}^{N} V_j\right)^{1/b} = \left(\sum_{j=1}^{N} q_j^b\right)^{1/b}, \quad (3)$$

где q – обобщенный заряд объекта МА-поля – жесткого фрагмента, объединяющего группу из N объектов (жестких фрагментов) МА-поля с обобщенными зарядами q_j; V – "электронный объем" жесткого фрагмента, равный сумме "объемов" электронов, обусловливающих поляризуемость его атомов (например, электронов, участвующих в связях, и электронов неподеленных пар):

$$V = n_\sigma + n_\pi\sqrt{2}, \quad (4)$$

где n_σ, n_π – числа соответствующих электронов [6, 10]. В вычислениях настоящей работы участвуют электронные объемы трех элементов: водорода ($n_\sigma = 1$, $n_\pi = 0$), углерода ($n_\sigma + n_\pi = 4$) и кислорода ($n_\sigma + n_\pi = 4$).

Вывод закона (3) осуществлен в [5] при условии, что рассматриваемая область МА-поля доступна электронам каждого из N объектов. Структуру (например, молекулярный фрагмент), объединяющую объекты МА-поля по принципу обобществления электронов, называют *жесткой*. Формула (3) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов).

Энергия адсорбции

Энергия адсорбированной молекулы имеет две составляющие: потенциальную энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия и энергию движения, распределенную по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Обычно при описании адсорбции важно учитывать не полную энергию молекулы, а лишь ее изменение при изотермическом переходе из свободного в адсорбированное состояние.

Для адсорбента с плоской однородной поверхностью поле описывается только одной координатой – координатой, нормальной к поверхности. В процессе такой адсорбции молекулы происходит преобразование поступательных степеней свободы, нормальных к поверхности адсорбента, в такое же число колебательных степеней свободы для адсорбированного состояния.

Согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы, в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный (1/2) RT (где R – газовая постоянная, T – температура). Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад в полную энергию частицы, чем любая другая (поступательная или вращательная), так как к одинаковому для всех вкладу в энергию за счет квадратичного по импульсу члена у колебательной степени добавляется член, квадратичный по координате [11]. Поэтому при изотермическом переходе в адсорбированное состояние энергия молекулы изменяется меньше чем на величину энергии потенциальной ямы. Разность между изменением полной энергии и энергией потенциальной ямы пропорциональна температуре с коэффициентом, равным изменению теплоемкости при постоянном объеме:

$$W \equiv \Delta E - U_{\min} = \Delta C_V T. \quad (5)$$

С другой стороны, для молекулы как частицы величина ΔE – это потенциальная энергия адсорбции. Разложим эту энергию в ряд Тейлора вблизи точки минимума, r_m:

$$\Delta E = U[r(T)] = U(r_m) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U(r_m)}{\partial r^2}[r(T) - r_m]^2 + O[(r - r_m)^3], \quad (6)$$

где зависимость потенциальной энергии от температуры осуществляется через среднее расстояние адсорбированной молекулы от адсорбента r. Пренебрегая членами высшего, чем второй, порядка по малому параметру $\delta r(T) = r(T) - r_m$ и применяя определение обобщенного заряда (ОЗ) (1), получим

$$\Delta E - U_{\min} \approx A(r_m) q q_A [\delta r(T)]^2, \quad (7)$$

где q – ОЗ молекулы, q_A – ОЗ адсорбента. Приравняем правые части (5) и (7) и разделим переменные T и q. Тогда

$$\Delta C_V \propto q. \quad (8)$$

Получили, что изменение теплоемкости молекулы при адсорбции пропорционально ее обобщенному заряду.

Опуская подробности дальнейшего вывода, с которыми читатель может ознакомиться, например, в работе [10], приведем выражение для теплоемкости:

$$\Delta C_V = \frac{R}{2}\sum_{j=1}^{f}\left(\frac{m_j V_j}{\sum m_i V_i}\right)^{3/4}, \qquad (9)$$

где $m_j = \sum m_i$, $V_j = \sum V_i$ – соответственно масса и электронный объем жесткого фрагмента с индексом j, индекс i нумерует его атомы; f – число жестких фрагментов, составляющих нежесткую молекулу. Из выражения (9) следует, что величина теплоемкости молекулы зависит от жесткости ее связей: максимальное значение соответствует нарушению жесткости по всем ее одинарным связям, не входящим в циклы, а минимальное – отсутствию нежестких связей.

Итак, согласно (1), (5) и (9), изменение полной энергии молекулы при изотермическом процессе адсорбции равно

$$\Delta E = \sum_{j=1}^{f} V_j^{3/4}\left[U_{0A} + \frac{RT}{2} m_j^{3/4} \Big/ \left(\sum m_i V_i\right)^{3/4}\right], \qquad (10)$$

где U_{0A} – сорбционный потенциал, или стандартная энергия адсорбента. Обратим внимание на отсутствие в выражении (10) явной зависимости от расстояния. Неявно эта зависимость вводится через правило подсчета электронов, участвующих в электронном объеме фрагмента (эффекты экранирования электронов см. [10, 12]). Из (10) следует, что для одинаковых конформаций, одинаково расположенных относительно адсорбента, энергия адсорбции нежесткой молекулы по абсолютной величине *больше* энергии адсорбции жесткой молекулы.

Нарушение жесткости адсорбата

При росте температуры значение внутренней энергии жесткого фрагмента становится достаточным для того, чтобы началось вращение по какой-либо связи внутри фрагмента. Тогда исходный фрагмент разбивается на два жестких фрагмента, соединенных нежесткой связью. Нарушение жесткости связи происходит, когда соответствующая часть внутренней энергии молекулы превышает барьер вращения по этой связи. Как было сказано выше, энергия адсорбции полученной нежесткой конформации превышает по модулю энергию адсорбции жесткой молекулы. Вследствие экспоненциальной зависимости константы Генри от энергии адсорбции, система "нежесткая молекула – адсорбент" становится доминирующей, что позволяет пренебречь учетом прочих (т.е. жестких) конформаций адсорбированных молекул.

Обусловленная адсорбцией внутренняя энергия первоначально жесткого фрагмента, к которому относится связь, равна $W = T\Delta C_V$ (см. (5), (9)). При критической температуре, соответствующей равенству этой энергии барьеру вращения вокруг некоторой связи фрагмента, нарушение жесткости происходит только в том случае, когда рассматриваемая связь находится в зоне приложения максимальных сил, т.е. в зоне контакта молекулы с адсорбентом.

Итак, рассмотрение здесь случая приложения *всей* обусловленной адсорбцией внутренней энергии жесткого фрагмента именно к той его связи, которая становится нежесткой, соответствует, главным образом, такому взаимному расположению фрагмента и адсорбента, когда рассматриваемая *связь находится в зоне столкновения* молекулы с поверхностью адсорбента, что является следствием скачка энергии адсорбции (и в еще большей степени – константы Генри) при потере жесткости молекулы. Эти соображения являются своеобразным принципом Дарвина в адсорбции.

При нарушении жесткости связи приходящаяся на нее энергия должна превышать барьер вращения (W_b). В этом случае для внутренней энергии фрагмента, обусловленной адсорбцией, имеем неравенство

$$W > W_b. \qquad (11)$$

Следуя одному из возможных алгоритмов расчета фрагментного строения нежесткой молекулы, сначала в рассматриваемой молекуле находят связь с минимальным барьером вращения. Если для заданной температуры неравенство (11) выполняется, то молекула предполагается состоящей из двух фрагментов, связанных между собой нежесткой связью, по которой рассматривали барьер вращения. Рассматривается условие (11) в каждом из фрагментов по отдельности. Процесс дробления молекулы на фрагменты повторяют до тех пор, пока неравенство (11) не нарушится.

Ниже, для определенности, будет рассматриваться только один акт нарушения жесткости молекулы или фрагмента, т.е. *исходное состояние соответствует жесткой молекуле, а конечное – нежесткой молекуле, содержащей два жестких фрагмента.*

Условие (11) служит определением точки T_b нарушения жесткости:

$$T_b = W_b/\Delta C_V. \qquad (12)$$

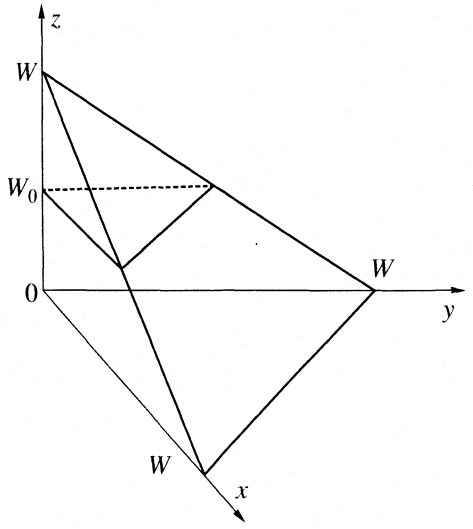


Рис. 1. К выводу формулы (17). По осям x, y, z конфигурационного пространства степеней свободы молекулы отложены значения колебательной энергии (W).

Из формулы (2) следует, что при нарушении жесткости молекулы ОЗ растет. В этом случае для относительного приращения ОЗ найдем

$$\frac{\delta q}{q} \equiv \frac{q_1 + q_2 - (q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}}{(q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}} = \\ = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^{3/4} + \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)^{3/4} - 1 > 0, \qquad (13)$$

отсюда получим неравенство:

$$\delta q/q \le 2^{1/4} - 1 = 0.19,$$

верхний предел которого относится к случаю образования одинаковых фрагментов.

Константа Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы

Константа Генри является функцией величин, характеризующих две стороны взаимодействия молекулы с адсорбентом: энергетические и конформационные. В нашем подходе такими величинами являются соответственно обобщенный заряд (q) и стерический фактор (F) [10, 13]:

$$K = \frac{A\rho(q, F)}{(X(q, T))^{1/2}} e^{X(q,T)}, \quad X = -\frac{\Delta E}{RT}, \qquad (14)$$

где ρ – равновесное расстояние между молекулой и адсорбентом в единицах диаметра атомов адсорбента, A – константа, связанная с размером атома адсорбента и формой потенциала поверхности (например, для графита ее величина близка к 0.1 нм). Оба аргумента изменяются при переходе молекулы из жесткого в нежесткое состояние, однако прямо от температуры не зависят.

Если известны значения константы Генри для чистых состояний нежесткой и жесткой молекулы – соответственно K_{rot}, K_{rig}, то реальную константу Генри найдем в результате усреднения:

$$K = K_{rot}\omega + K_{rig}(1 - \omega), \qquad (15)$$

где ω – доля нежестких молекул. В частности, в случае одной молекулы

$$\omega(T) = \theta(T - T_b), \qquad (16)$$

где $\theta(x) = \begin{cases} 0, & x \le 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$ – функция Хевисайда. Такое микроканоническое распределение, предполагающее разрывы на зависимости константы Генри от температуры, использовалось в наших предыдущих работах [10, 13], что, однако, противоречит опыту, исследующему макроскопические, групповые свойства молекул. Следует отметить, что в области Генри каждая молекула в рассматриваемой группе является изолированной от других молекул. Внутренняя энергия молекулы распределена по многим степеням свободы, вследствие чего свойства отдельных молекул претерпевают скачок с разной вероятностью. Происходит усреднение результирующей величины константы Генри и поэтому разрывов у функции не наблюдается.

Найти более точный вид распределения помогает рассмотрение следующей задачи:

требуется найти долю молекул в ансамбле одинаковых жестких молекул, у которых энергия, приходящаяся на одну из внутренних степеней свободы, превышает некоторый заданный уровень.

Рассмотрим конфигурационное пространство s внутренних степеней свободы жесткой молекулы, где энергия для каждой степени свободы откладывается на отдельной оси. Это пространство согласно закону равнораспределения изотропно: в среднем на каждую степень свободы (в жесткой молекуле нет вращательных свобод) приходится одно и то же количество энергии. На каждой оси отложено значение колебательной энергии всей молекулы. Тогда гиперплоскость, проведенная через указанные точки, будет геометрическим местом точек постоянной энергии, равной колебательной энергии молекулы (W). Доля молекул, у которых преодолен некоторый уровень энергии (W_0) по одной из осей (z), пропорциональна площади участка поверхности постоянной энергии, отсекаемого гиперплоскостью $W_z = W_0$ (рис. 1):

$$\omega(W_z \in (W_0, W)) = \theta^{s-1}, \qquad (17)$$

где $\theta = (W - W_0)/W = (T - T_0)/T$; W_z – энергия, приходящаяся на выбранную степень свободы; s = = const.

Главным фактором сглаживания скачка константы Генри в точке нарушения жесткости является разное в каждом конкретном случае распределение колебательной энергии на связях молекулы. Выше мы показали, что при температурах, равных или несколько превышающих температуру нарушения жесткости какой-либо связи, взаимное расположение молекулы и адсорбента характеризуется попаданием указанной связи в зону действия максимальных сил, что приводит к концентрации на ней практически всей внутренней энергии молекулы, обусловленной адсорбцией.

Жесткая связь имеет степени свободы, относящиеся к трем типам колебаний: валентным, осуществляющимся вдоль связи (им всегда соответствует одна степень свободы), деформационным (изменение валентных углов, образуемых данной связью; от нуля до двух степеней свободы) и конформационным (изменение торсионного угла; одна степень свободы всегда, за исключением случая связи с концевым атомом, не имеющей торсионной жесткости), – так что энергия, приходящаяся на одну жесткую связь, распределяется по $s = 2, 3$ или 4 степеням свободы. Согласно закону равнораспределения, на каждую из степеней свободы связи приходится равная доля всей энергии. Отсюда следует выражение для энергии или для пропорциональной ей температуры, необходимой для перехода от конформационных колебаний к вращению по связи:

$$W_0 = W_b/s \longrightarrow T_0 = T_b/s.$$

Итак, для рассматриваемого случая согласно (17) получим

$$\omega(T) = \theta^{s-1} = \left(1 - \frac{T_b}{sT}\right)^{s-1}, \quad s = 2, 3, 4, \qquad (18)$$

где T_b определяется из (12). Значение показателя $s - 1 = 1$ соответствует фрагменту, симметричному относительно оси, проходящей по нежесткой связи (примеры: этан, толуол). Значение показателя, равное 2, соответствует фрагменту с одной изогнутой проекцией (например, бутан: центральная связь, 1.3-бутадиен, стирол, этилбензол: связь с этилом, *н*-пропанол: связь с гидроксилом). Значение показателя 3 соответствует фрагменту общего типа (например, гексан: центральная связь; пропилциклогексен: связь с циклом; изопропилбензол). По смыслу, величина $s - 1$ является размерностью пространства, необходимого для осуществления колебательных свобод вращающегося по связи фрагмента (кратко назовем ее "размерностью" фрагмента). Очевидно, что если размерность соединенных нежесткой связью фрагментов различна, то процесс нарушения

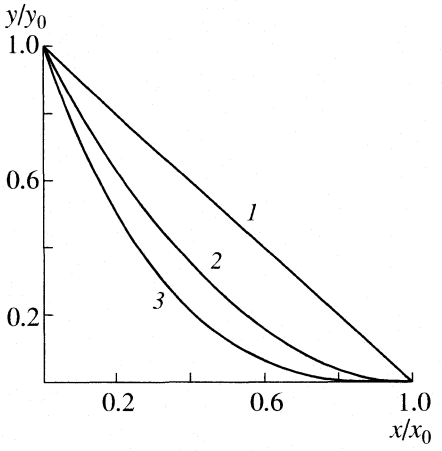


Рис. 2. График функции (19); s = 2 (*1*), 3 (2), 4 (*3*).

жесткости, размерность связи будет характеризоваться размерностью меньшего фрагмента, а в случае одинаковых или почти одинаковых фрагментов – средним значением. Так, например, размерность связи метанола примерно равна среднему от размерностей гидроксила (=2) и метила (=1), что больше размерности связи для ацетальдегида (=1), так как метил в ацетальдегиде намного легче карбонила с размерностью 2.

Если ввести функцию относительного отклонения константы Генри от значения для жесткой молекулы $y = (K - K_{rig})/K_{rig}$, $y_0 = (K_{rot} - K_{rig})/K_{rig}$, а в качестве независимой переменной взять обратную температуру: $x = 1/T$, $x_0 = 1/T_0$, то согласно (15) и (18) получим

$$\frac{y}{y_0} = \begin{cases} \left(1 - \dfrac{x}{x_0}\right)^{s-1}, & 0 < x \le x_0 \\ 0, & x > x_0. \end{cases} \qquad (19)$$

График полученной функции представлен на рис. 2.

Таким образом, из закона равнораспределения следует, что переход молекулы из жесткого в нежесткое состояние происходит непрерывно, в интервале $T \ge T_b/s$, с разной интенсивностью в зависимости от числа колебательных степеней свободы s, приходящихся на рассматриваемую связь.

Ввиду сложного характера функций y, y_0 получение зависимостей типа (19) непосредственно из экспериментальных данных нереально, поэтому более целесообразным, на наш взгляд, является сравнение расчетных и экспериментальных данных в виде почти линейных зависимостей $\ln K(1/T)$.

Определение точки нарушения жесткости молекулы и барьера вращения

Состояние поверхности адсорбента, покрытой адсорбированными молекулами, меняется с изменением состояния самих молекул. Становясь нежесткими после превышения некоторой температуры (T_b), молекулы скачком меняют состояние. Как следствие, их средняя энергия адсорбции растет по модулю, однако – растет плавно и не сильно. Такое изменение состояния адсорбированной фазы, вероятно, соответствует фазовому переходу второго рода [14]. Ввиду слабости эффекта, экспериментальное наблюдение его затруднено. Обнаружить его можно путем анализа экспериментальной зависимости константы Генри от температуры с помощью достаточно точной математической модели. Трудоемкие исследования коллег [15], получающих результаты предложенным в 1980-х годах Киселевым методом хроматоскопии [16], тем не менее, не могут привести к обнаружению указанного явления из-за применения как для жестких, так и нежестких молекул принципа аддитивности атом-атомных потенциалов.

Разрабатываемый нами неэмпирический подход к описанию адсорбции молекул на однородных адсорбентах имеет во многих случаях достаточно высокую точность, позволяющую различать даже адсорбцию структурных и пространственных изомеров. На его базе (с учетом изложенной здесь модели) возможно применение метода обратной задачи, заключающегося в поиске *физической величины* (здесь: величины барьера вращения) – параметра модели, для которого достигается максимальное соответствие теоретических и экспериментальных значений.

Техника расчета. Пространственная модель молекулы рассчитывается с помощью программного обеспечения ChemWindows (CambridgeSoft), опирающегося на известные программы ММ2, MOPAC-7, способные рассчитать строение и энергию образования молекулы в ряде случаев с достаточной для нас точностью. На этом этапе определяются устойчивые конформеры и оценивается их распределение в свободном состоянии. Файл с декартовыми координатами атомов молекулы поступает на вход нашей программы GEOMOL, к исходным данным которой также относятся: таблица соответствий межатомных расстояний и кратности связей, таблица характеристик атомов (масса, атомный номер, число электронов внешней оболочки, создающих связи и неподеленные пары), барьеры вращения по связям, оси симметрии ненасыщенных структур.

На первом этапе определяются устойчивые конфигурации взаимного расположения молекулы и адсорбента. Устойчивым считается трехточечное касание с попаданием в полученный треугольник проекции центра электронного облака молекулы. Для каждой устойчивой конфигурации определяются площадь опоры и число экранированных электронов. Последнее есть число электронов связей, удаленных от поверхности адсорбента дальше радиуса экранирования – величины, зависящей от характеристик связей [10, 12]. Площадь опоры, отнесенная к сумме по всем конфигурациям, является весовым множителем при усреднении константы Генри.

На втором этапе производится расчет обобщенного заряда, температуры нарушения жесткости и стерического фактора для каждой устойчивой конфигурации "молекула – адсорбент". Здесь же работает упомянутый выше алгоритм расчета фрагментного строения молекулы.

В результате работы программы GEOMOL создается файл, содержащий всю информацию, определяющую поведение молекулы при моделировании адсорбции.

Третий этап – расчет зависимости константы Генри от температуры – осуществляется с помощью нашей программы THENRY. Эта программа базируется на выражениях (10), (12), (14), (15), (18) настоящей работы и учитывает результаты расчета по программе GEOMOL разных конформеров данной молекулы. Для работы программы THENRY, кроме того, должны быть заданы параметры адсорбента: сорбционный потенциал и шероховатость поверхности (для графита – соответственно 2.5 кДж/моль и 0).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует обширный экспериментальный материал по исследованию температурной зависимости константы Генри органических веществ на графитированной термической саже (ГТС), наиболее адекватно отражающей свойства графита как адсорбента. В частности, надежный материал, основанный на экспериментальных данных по адсорбции на ГТС, полученных авторами книги [3] и их сотрудниками, приведен в конце книги. Эти данные мы использовали ниже для расчета барьеров вращения.

Применение метода обратной задачи проиллюстрировано на рис. 3–6. На рис. 3 представлена зависимость $\ln K - 10^3/T$ для пропионового альдегида на ГТС. При расчете для связи с метилом ($s - 1 = 1$) подставлялось значение барьера вращения 12.3 кДж/моль. Наглядно показано, что значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи с карбонилом ($s - 1 = 2$), варьируют в достаточно узком интервале 7.5 ± 0.5 кДж/моль. На рис. 4 представлена зависимость $\ln K - 10^3/T$ для этилбензола на ГТС. Для барьера вращения по внутренней связи этила задавали 12.3 кДж/моль ($s - 1 = 1$), а определяли барьер вращения по $C(sp^2)$–$C(sp^3)$ связи ($s - 1 = 2$). Неточность задания

Барьеры вращения, найденные из данных по зависимости константы Генри от температуры [3] методом обратной задачи

Молекула	Связь	Барьер вращения, кДж/моль	
		Расчет	Справочные данные [1, 17–19]
н-Алканы (алканы C_nH_{2n+2})			
$n = 2$	C–C	–	12.0–12.2
$n = 3$	C–C	>7.3	12.3–13.8
$n = 5$	⟨C–C⟩	13.5 ± 1	–
Уровневая модель внутреннего вращения (номер связи: $k \le m \equiv n - k$)	$H_{2m+1}C_m$–C_kH_{2k+1}:		
	$k = 1$; $s = 2$	12.2 ± 0.3	13.4 (*н*-бутан)
	$k = 2$; $s = 3$	14.5 ± 0.4	15.1 (*н*-бутан)
	$k = 3$; $s = 4$	20 ± 1	
изо-Алканы			
$n = 4$	C–C	>11	16.2
$n = 5$	$k = 1$; $s = 2$	>13.3	–
	$k = 2$; $s = 3$	16.0 ± 0.5	
Неопентан	C–C	>12	20.1
Алкены			
Пропилен	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	>7.2	8.3
Бутен-1	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	12.5 ± 0.5	3.34
Пентен-1	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	12.5 ± 1	–
Арены			
Толуол	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	3.5 ± 1	2.1 ± 2.1
Этилбензол	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	3.5 ± 1	
Изопропилбензол	$C(sp^2)$–$C(sp^3)$	10.0 ± 0.5	
Эфиры			
Метилацетат	C–C	>12.3	4.9
Диэтиловый эфир	O–C	14.0 ± 0.5	10.4–13.0
	C–C	12.4 ± 0.3	
Альдегиды и кетоны			
Ацетальдегид	C–C		4.9
Пропиональдегид	C_2H_5–CHO	7.5 ± 0.5	
Изобутилальдегид	$(CH_3)_2$CH–CHO	10.5 ± 1	
Ацетон	C–C	5.3 ± 0.3	5.64
Ацетилацетон	⟨C–C⟩	5.3 ± 0.7	
Спирты			
Метанол	O–C		4.5
н-Пропанол	O–C	4.0 ± 0.5	>4.48
н-Бутанол-1	O–C	4.3 ± 0.5	
изо-Бутанол	O–C	5.0 ± 0.5	
н-Пентанол-1	O–C	7.0 ± 0.7	

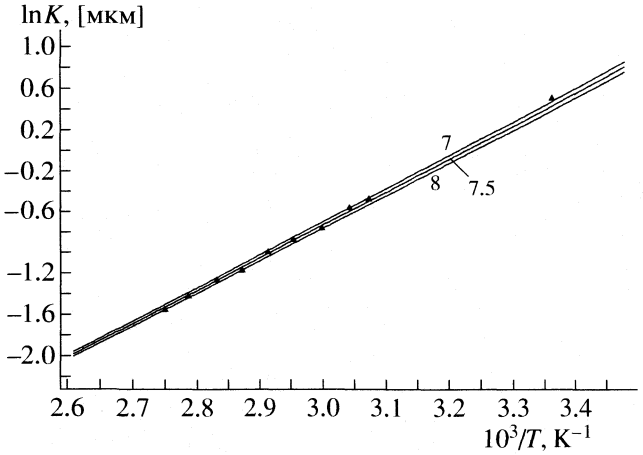


Рис. 3. Зависимости $\ln K - 10^3/T$ для пропионового альдегида на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Цифры у кривых – значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи, кДж/моль.

первой величины в 1 кДж/моль сказывалась лишь на втором знаке после запятой у искомой величины (3.5 ± 1.0 кДж/моль), что несущественно.

Для того чтобы показать минимальное значение барьера вращения, которое можно найти из имеющихся экспериментальных данных, на рис. 5 даны две теоретические кривые для неопентана: нижняя ветвь – для молекулы, не теряющей жесткость в диапазоне экспериментальных температур, а верхняя ветвь – для молекулы с барьером вращения по связи, равным 12 кДж/моль. К сожалению, экспериментальных данных, лежащих в интервале температур, содержащем точку нарушения жесткости (например, как показано на расчетной кривой для пропилена на рис. 6), найдено не было. Особенности экспериментальной зависимости $\ln K(1/T)$ в интервале температур вблизи точки нарушения жесткости могли бы послужить прямым доказательством сделанных здесь выводов о двумерном фазовом переходе второго рода. По нашим оценкам, удобной молекулой для такого исследования на ГТС является ацетон (рис. 7) в интервале температур T = 353–390 K.

В таблице приведены результаты расчета барьеров вращения по описанному здесь методу обратной задачи для связей молекул предельных, непредельных и окисленных углеводородов. В целях экономии места даны примеры лишь для немногих молекул, взятых из разных классов.

Прежде всего, можно заметить, что данные для алканов хорошо аппроксимируются набором постоянных значений (уровней) барьеров вращения по связям, различающимся расположением в молекуле. Для квазиоднородных цепочечных молекул, таких как *н*-алканы, легко оценить отношение барьеров вращения A_k по второй (k = 2) и третьей (и более дальним от концов молекулы) связям ($3 \le k \le n/2$, где n – число атомов углерода в молекуле). Уместное при описании конформационных сил ван-дер-ваальсовой природы приближение близкодействия сводит взаимодействие молекулярных фрагментов к взаимодействию между ближайшими группами атомов. Согласно ему, выражения для торсионной энергии неконцевых связей одинаковы (обозначим потенциальный барьер как B_k): $B_2 \equiv B_k$, $k \ge 3$. Закон равнораспределения энергии по s степеням свободы связывает барьер вращения с потенциальным барьером: $A_k = sB_k$. Отсюда

$$A_k = (4/3)A_2, \quad k \ge 3. \qquad (20)$$

Из таблицы видно, что найденные из данных по адсорбции значения барьеров для вторых и более дальних связей *н*-алканов удовлетворяют соотношениям (20).

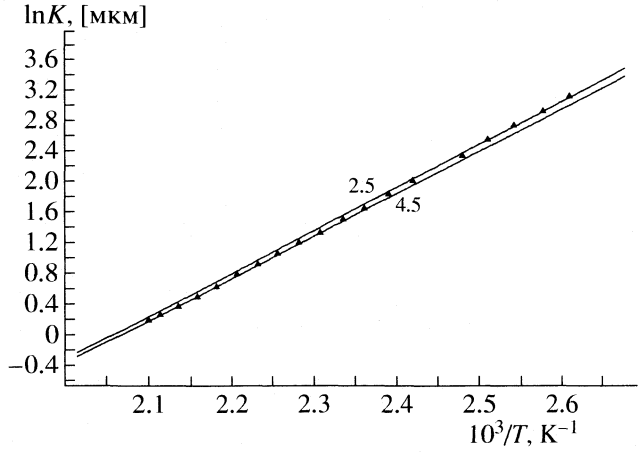


Рис. 4. Зависимости $\ln K - 10^3/T$ для этилбензола на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Цифры у кривых – значения параметра, соответствующего барьеру вращения по $C(sp^2)$–$C(sp^3)$-связи, кДж/моль.

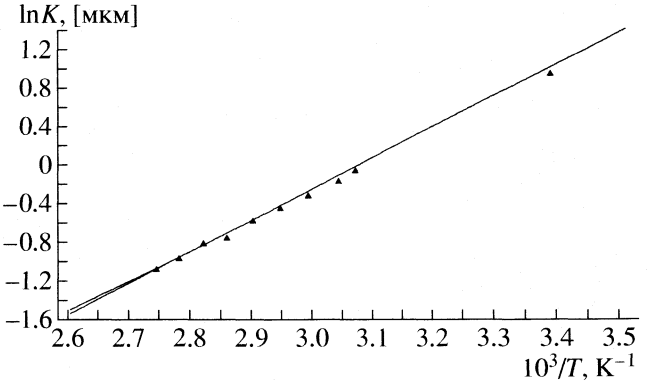


Рис. 5. Зависимости $\ln K - 10^3/T$ для неопентана на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Нижняя ветвь соответствует жесткой молекуле. Верхняя ветвь получена для барьера вращения 12 кДж/моль.

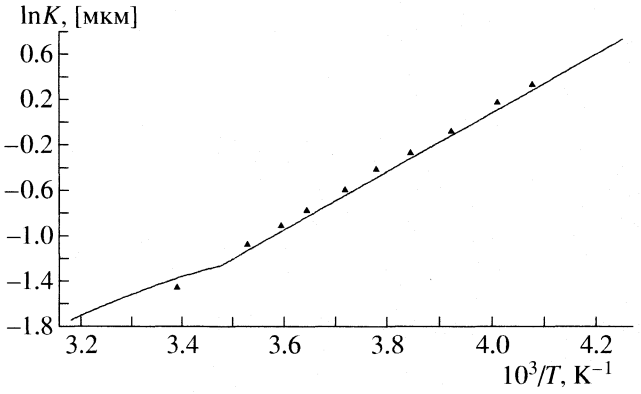


Рис. 6. Экспериментальная зависимость $\ln K - 10^3/T$ для пропилена на ГТС (точки). График не имеет излома, показанного на теоретической кривой, построенной для барьера вращения 7.2 кДж/моль, что указывает на недостаточность этой величины (справочная величина: 8.3 кДж/моль). Излом кривой (в направлении меньших значений аргумента) отвечает нарушению жесткости молекулы.

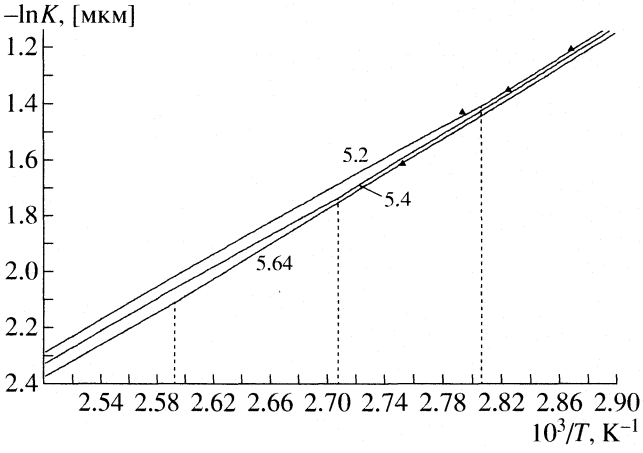


Рис. 7. Зависимости $\ln K - 10^3/T$ для ацетона на ГТС (точки – эксперимент). Теоретические кривые построены при значениях барьера вращения: 5.2, 5.4 и 5.64 (справочная величина) кДж/моль. Показаны расчетные значения температуры нарушения жесткости молекулы (соответственно 356, 369 и 386 K).

Аналогично можно оценить отношение барьеров вращения для пропиональдегида (по связи с карбонилом, $s = 3$) и ацетальдегида ($s = 2$) как 3/2: $7.5 \approx (3/2)4.9$ (кДж/моль).

Серьезное расхождение (более чем в 2 раза) наш метод имеет с данными [17], полученными методом микроволновой спектроскопии, по метилацетату, барьеру вращения по C–C-связи.

Достаточная адекватность и простота использования программ GEOMOL и THENRY позволяет многократно увеличить список молекул. Удовлетворительная точность и согласие во многих случаях наших данных с данными [17–19], найденными другими методами, служит косвенным подтверждением выводов предлагаемого подхода о характере процесса нарушения жесткости адсорбированной молекулы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32476).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
2. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788.
3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.
5. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
6. *Долгоносов А.М.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1097.
7. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
8. *Долгоносов А.М.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 997.
9. *Dolgonosov A.M.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74, Suppl. 2. P. S324.
10. *Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А.* // 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 269.
11. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 405 с.
12. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2216.
13. *Dolgonosov A.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
15. *Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Буряк А.К., Татаурова О.Г.* // 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 439.
16. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
17. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 541 с.
18. Справочник химика. Т. 1. / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1971. 1014 с.
19. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 940–944

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723+547.932

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ НА АДСОРБЦИЮ ХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Л. А. Белякова, Л. Н. Бесараб

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net; v-bel@mail.vtv.kiev.ua

Поступила в редакцию 01.02.2007 г.

Осуществлено модифицирование поверхности высокодисперсного кремнезема функциональными группами, способными к протонированию или несущими постоянный положительный заряд. С помощью ИК- и УФ-спектроскопии, термогравиметрического анализа с программируемым нагревом, pH-метрии и количественного анализа привитых соединений установлено строение поверхности функциональных органокремнеземов. Изучена адсорбция первичной желчной (холевой) кислоты на кремнеземных адсорбентах, а также холестирамине. Установлено, что адсорбция холевой кислоты из растворов с pH 2–8 существенно выше для адсорбентов, поверхность которых положительно заряжена. Продемонстрировано, что синтезированные кремнеземные адсорбенты имеют более высокие параметры адсорбции холевой кислоты по сравнению с адсорбентом медицинского назначения.

В настоящее время проблема регулирования содержания холестерина и продуктов его метаболизма в живом организме решается сорбционными методами с использованием полимерных адсорбентов-секвестрантов, например холестирамина и колестипола [1–3]. Так как существующие полимерные адсорбенты медицинского назначения имеют невысокие кинетические параметры адсорбции и низкую селективность, поиск новых адсорбентов для решения этой важной медицинской задачи сосредоточен, главным образом, на ненабухающих полимерных [4–6] и неорганических [7, 8] материалах.

Дисперсные аморфные кремнеземы имеют высокую степень чистоты, обладают достаточной гидролитической, термической, радиационной и микробиологической устойчивостью [9]. Они не набухают при контакте с различными растворителями и биологическими жидкостями, благодаря чему имеют хорошие кинетические параметры адсорбции [8] и уже используются в медицинской практике [10].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы функциональных групп поверхности модифицированных кремнеземов на адсорбцию холевой (первичной желчной) кислоты, являющейся основным в количественном отношении продуктом распада холестерина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Непористый аморфный пирогенный кремнезем – аэросил марки А-300 с удельной поверхностью 300 $м^2/г$, размером частиц 5–12 нм и концентрацией изолированных силанольных групп 1.0 ммоль/г служил исходным кремнеземным адсорбентом. Воздушно-сухой холестирамин – сополимер стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 550 $м^2/г$ использовали в Cl-форме. Холестирамин переводили в набухшее состояние путем контакта в течение 2 недель с 0.1 M NaCl.

Для получения функциональных органокремнеземов использовали свежеперегнанный γ-аминопропилтриэтоксисилан (т.кип. 213–216°C). Гемин (AppliChem, содержание основного вещества 99%) и холевую кислоту HCA (Fluka, 99.7%) использовали без дополнительной очистки.

Осуществление адсорбционных и химических превращений в поверхностном слое кремнезема контролировали с помощью ИК-спектроскопии на двухлучевом спектрофотометре ИКС-29 в интервале 4000–1500 $см^{-1}$; масса пластинок кремнезема 20–30 мг. Термический анализ модифицированных кремнеземов выполняли на термоанализаторе Q-1500 в интервале 20–1000°C. Навеска органокремнезема 200–300 мг, скорость нагрева 10 К/мин, чувствительность ДТА 250, ДТГ 500 и ТГ 500.

Концентрацию функциональных групп кремнеземов определяли потенциометрическим титрованием (Иономер И-120.1) отдельных навесок [11, 12] гидроксилированного и аминопропилкремнеземов, а также термогравиметрическим анализом модифицированных кремнеземов [13]. Содержание гемина, иммобилизованного на поверхности аминопропилкремнезема, определяли термогра-

Химический состав и некоторые физико-химические характеристики синтезированных органокремнеземов ($t_д$ – температура термодеструкции (по ДТГ), c – содержание функциональных групп)

Адсорбент	Функциональные группы	c, мкмоль/м^2	$t_д$, °C
1	≡Si–OH	3.33 ± 0.01	400 (дегидроксилирование)
2	$-(CH_2)_3NH_2$	3.23 ± 0.01	515 (деструкция $-(CH_2)_3NH_2$)
3	$-(CH_2)_3NH_2$	3.23 ± 0.01 0.83*	350 (деструкция гемина), 540 (деструкция $-(CH_2)_3NH_2$)
Холестирамин	$C_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	5.2 ± 0.03	370 (деструкция стиролдивинилбензольного остова)

* Содержание гемина.

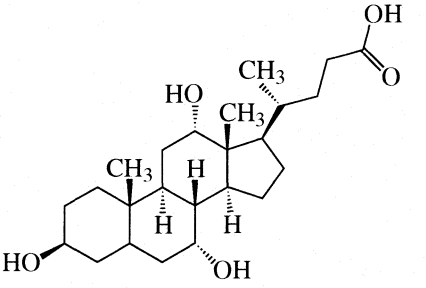
виметрическим анализом с программируемым нагревом (таблица).

Константы ионизации функциональных групп органокремнеземов рассчитывали из результатов потенциометрического титрования навесок кремнезема раствором 0.1 M NaOH (0.1 M HCl) с ионной силой 0.1, используя уравнение Гендерсона–Гассельбаха: $pK = pH + \lg[(1 - \alpha)/\alpha]$ для $\alpha \longrightarrow 0$ [12].

Адсорбцию холевой кислоты в зависимости от pH растворов изучали методом отдельных навесок. Для этого к серии навесок адсорбента (0.05 г) добавляли по 10 мл 0.1 мМ раствора холевой кислоты. Величину pH растворов холевой кислоты от 2 до 8 изменяли добавлением HCl (или NaOH). Предварительно было установлено время, необходимое для достижения равновесия. Равновесные растворы отделяли от адсорбента центрифугированием и измеряли их pH. Содержание HCA в растворах определяли по величине оптической плотности полосы поглощения с λ_{max} = 389 нм для окрашенного комплекса с концентрированной серной кислотой (спектрофотометр Specord M-40) [14]. Адсорбцию холевой кислоты рассчитывали по разности концентраций исходного и равновесного растворов. Вследствие низкой растворимости HCA и ее склонности к мицеллообразованию изотермы адсорбции получали путем контакта навесок адсорбента с увеличивающимися объемами 0.1 мМ раствора холевой кислоты в течение времени, необходимого для достижения равновесия для каждого адсорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерная особенность строения холевой кислоты – наличие в молекуле стероидного скелета, трех гидроксильных групп и подвижной боковой цепи, содержащей карбоксильную группу [1, 2]:



Очевидно, что наличие в молекуле HCA гидрофобных и гидрофильных участков будет определять ее поведение при контакте с поверхностью кремнезема. Как и следовало ожидать, адсорбция холевой кислоты на гидроксилированном кремнеземе в заметной степени происходит только в кислой области, с ростом pH она снижается, и при pH > 7 HCA уже практически не адсорбируется (рис. 1). В кислой области, когда на поверхности кремнезема присутствуют неионизированные си-

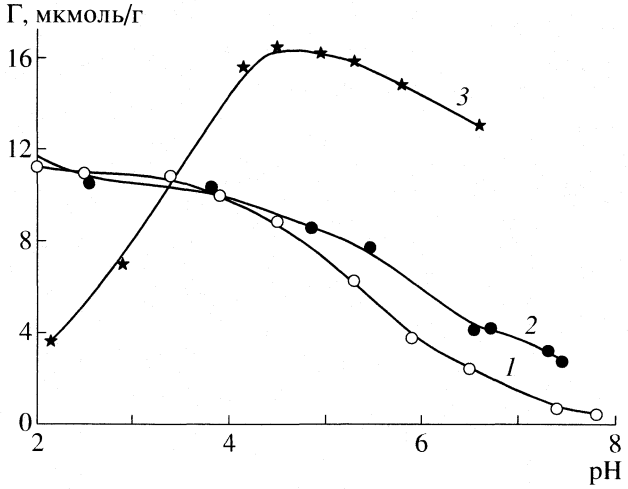
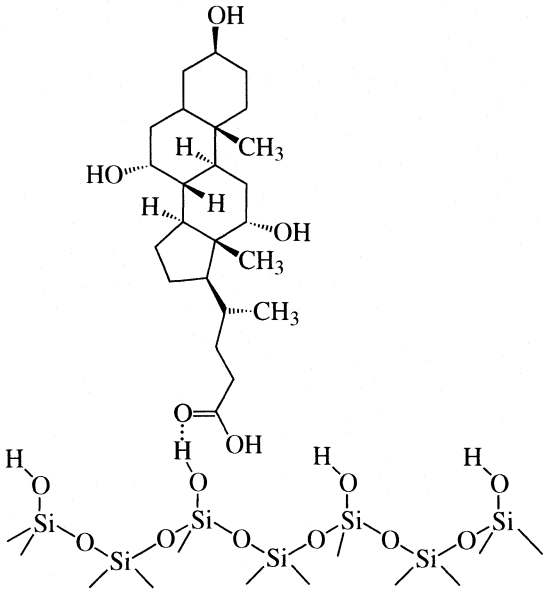


Рис. 1. Адсорбция холевой кислоты в зависимости от pH равновесного раствора на гидроксилированном кремнеземе (*1*), аминопропилкремнеземе (*2*) и аминопропилкремнеземе, дополнительно модифицированном геминном (*3*).

ланольные группы, а холевая кислота в растворе находится преимущественно в молекулярной форме (рис. 2), ее адсорбция наибольшая (рис. 1) и происходит за счет образования водородных связей с силанольными группами поверхности кремнезема:



Доказательством этому служат уменьшение интенсивности полосы поглощения изолированных силанольных групп 3750 $см^{-1}$, а также появление в ИК-спектре кремнезема после адсорбции НСА (рис. 3, спектр 2) широкой полосы поглощения в области 3600–3000 $см^{-1}$, относящейся к водородно-связанным силанольным группам [15]. После десорбции холевой кислоты с поверхности кремнезема, контролируемой по исчезновению полос поглощения валентных и деформационных колебаний связей С–Н, а также полосы поглощения, принадлежащей карбонильной группе – 1720 $см^{-1}$ [16], в

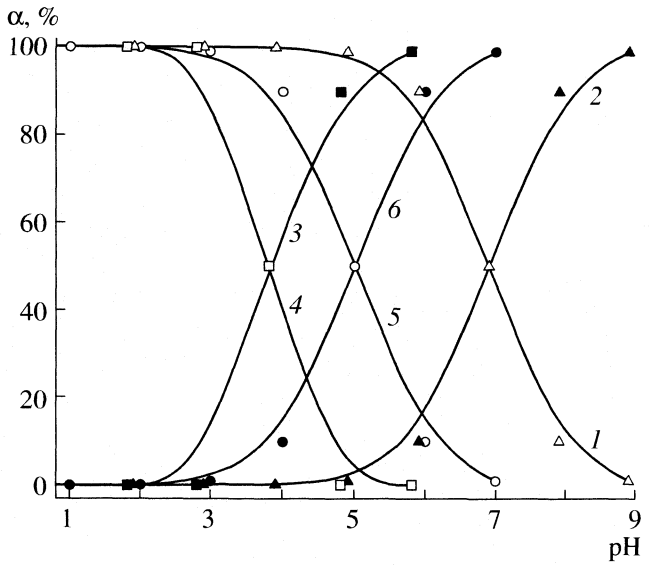
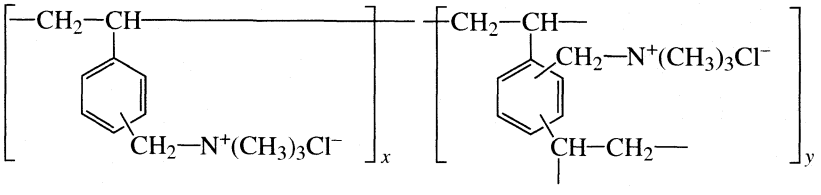


Рис. 2. Диаграмма распределения нейтральных (*1*) и ионизированных (*2*) силанольных групп поверхности кремнезема, нейтральной (*3*) и протонированной (*4*) форм аминогрупп аминопропилкремнезема, а также молекулярной (*5*) и ионной (*6*) форм холевой кислоты в зависимости от pH раствора.

ИК-спектре кремнезема наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения связи О–Н в изолированных силанольных группах (рис. 3, спектр *3*).

При pH > 5–6 количество активных центров для специфической адсорбции НСА уменьшается вследствие ионизации силанольных групп (рис. 2). Кроме того, в результате диссоциации холевой кислоты (рис. 2) снижается содержание молекулярной формы НСА в растворе, а анионы холевой кислоты не адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности кремнезема.

На рис. 4 представлены кинетические кривые адсорбции НСА на гидроксилированном кремнеземе и адсорбенте-секвестранте – холестирамине, который является сильным анионообменником с функциональными группами:



Адсорбционное равновесие на кремнеземе устанавливается уже через 5 ч контакта с раствором холевой кислоты, в то время как для воздушно-сухого холестирамина оно не достигается и через 3 суток. В случае влажного (набухшего) холестирамина адсорбционное равновесие устанавливается быстрее (в течение 1 суток). Однако применение влажного холестирамина в качестве адсорбента-

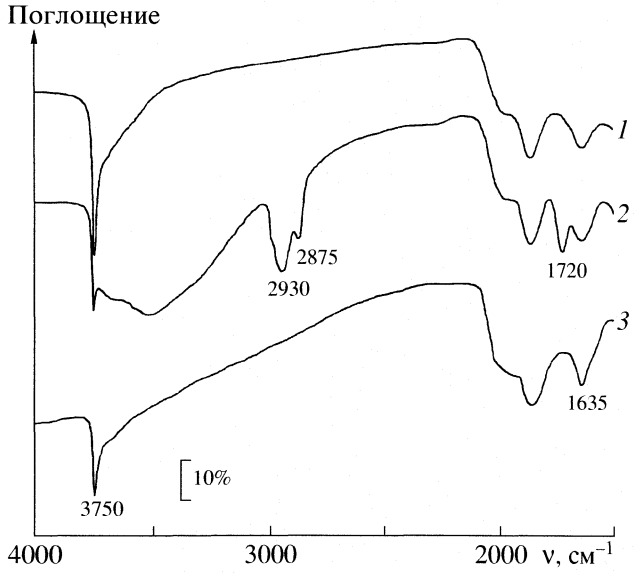


Рис. 3. ИК-спектры гидроксилированного кремнезема (*1*), после адсорбции (*2*) и десорбции (*3*) холевой кислоты.

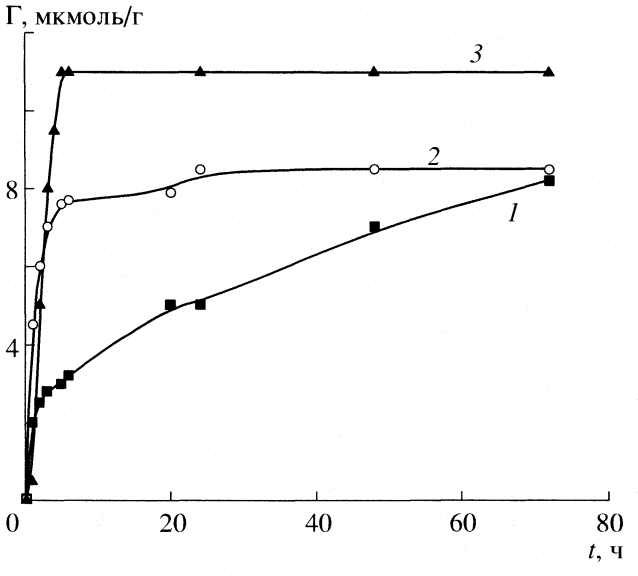
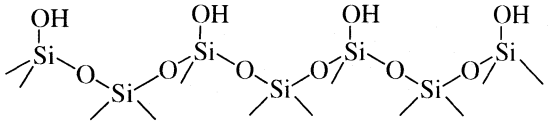


Рис. 4. Кинетика адсорбции холевой кислоты на гидроксилированном кремнеземе (*1*), воздушно-сухом (*2*) и влажном (*3*) холестирамине.

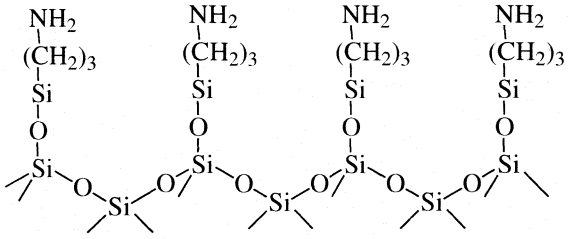
секвестранта может создать дополнительные сложности при его прохождении через желудочно-кишечный тракт [1, 2].

Принимая во внимание результаты, полученные при изучении адсорбции НСА на холестирамине и гидроксилированном кремнеземе, а также то, что всасывание желчных кислот и их выведение из организма происходит в течение 8–10 ч в кишечнике с pH ~ 8, можно ожидать повышения сорбционной способности кремнезема и расширения pH-интервала адсорбции НСА в результате введения в его поверхностный слой функциональных групп основного характера, способных к протонированию в широкой области pH, или групп, несущих постоянный положительный заряд.

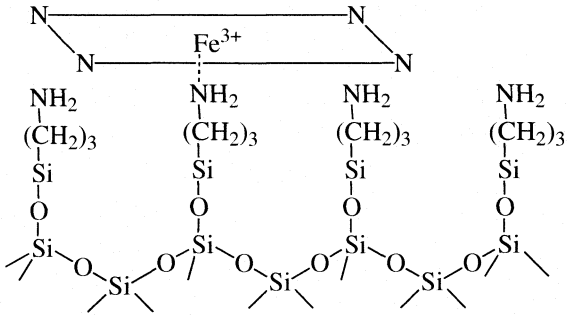
Для модифицирования поверхности кремнезема основными группами использовали реакцию электрофильного замещения протона силанольных групп аминопропильными радикалами [9]. Постоянный положительный заряд на поверхности кремнезема создавали с помощью координационной иммобилизации гемина (комплекса Fe(III) с протопорфирином IX) на аминопропильных группах, химически связанных с поверхностью дисперсного диоксида кремния [17]. Строение поверхности модифицированных кремнеземов



(Адсорбент 1)



(Адсорбент 2)



(Адсорбент 3)

установлено с помощью ИК- и УФ-спектроскопии, а также количественного анализа поверхностных соединений (таблица).

Адсорбция НСА на аминопропилкремнеземе (рис. 1, 2) в слабокислой области обусловлена притяжением отрицательно заряженных анионов холевой кислоты и протонированных аминопропильных групп поверхности адсорбента 2. Несмотря на то, что с ростом pH увеличивается содержание анионов холевой кислоты в растворе (pK_a = 5.0 ± 0.02), адсорбция НСА при pH > 5 уменьшается, так как аминогруппы переходят в нейтральную NH_2-форму (pK_b = 3.80 ± 0.02). Не-

большое увеличение адсорбции холевой кислоты на аминопропилкремнеземе (адсорбент 2) по сравнению с гидроксилированным кремнеземом (адсорбент 1) в этом интервале pH (рис. 1), скорее всего, связано с уменьшением гидрофильности его поверхности [9, 18].

Существенное увеличение поглощения холевой кислоты адсорбентом 3, а также расширение pH-интервала ее адсорбции (рис. 1) обусловлено электростатическим взаимодействием анионов HCA с геминсодержащими функциональными группами, придающими поверхности кремнезема постоянный положительный заряд во всей изученной области pH. Кроме того, в слабокислой области анионы холевой кислоты адсорбируются протонированными аминопропильными группами (рис. 2), которые не участвуют в координировании гемина.

Из изотерм адсорбции холевой кислоты были рассчитаны коэффициенты распределения K_d для адсорбции холевой кислоты на поверхности кремнеземных и полимерных адсорбентов (0.1 мМ водный раствор, pH 5; I, II и III – адсорбенты 1, 2 и 3 соответственно, IV и V – воздушно-сухой и влажный холестирамин):

Адсорбент	I	II	IV	V	III
K_d	8	57	58	148	370

Видно, что уже модифицирование поверхности кремнезема аминопропильными группами повышает сродство к холевой кислоте до уровня холестирамина, а введение в поверхностный слой геминсодержащих функциональных групп приводит к существенному увеличению K_d. Можно ожидать, что модифицирование поверхности кремнезема и другими функциональными группами, несущими постоянный положительный заряд, будет также способствовать повышению адсорбции холевой и других желчных кислот. Быстрое установление адсорбционного равновесия и отсутствие набухания делают кремнеземные адсорбенты перспективными для использования в медицинской практике [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johns W.H., Bates T.R.* // J. Pharm. Sci. 1969. V. 58. P. 179.
2. *Benson G.M., Haynes C., Blanchard S., Ellis D.* // Ibid. 1993. V. 82. P. 80.
3. *Clas S.-D.* // Ibid. 1991. V. 80. P. 128.
4. *Mamoru H., Naotako O., Asushi J.* // Anal. Sci. 1985. V. 5. № 6. P. 687.
5. *Kunio K., Hideo T., Motokuni M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 1988. V. 23. № 5. P. 411.
6. *Zhu X.X., Brizard F., Piche J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 232. P. 282.
7. *Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu., Roik N.V.* // Ibid. 2003. V. 264. № 1. P. 2.
8. *Belykova L.A., Varvarin A.M., Roik N.V.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 2. P. 784.
9. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 261 с.
10. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния // Под ред. акад. А.А. Чуйко. Киев: Наук. думка, 2003. 415 с.
11. *Shindler P., Kamber G.R.* // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. № 9. С. 1781.
12. *Белякова Л.А., Ильин В.Г.* // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. № 3. С. 337.
13. *Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И.* // Хим. технология. 1987. № 2. С. 3.
14. *Рипатти П.О., Попова Р.А., Каган Т.Б., Бехтерева З.А.* // Вопросы мед. химии. 1964. Т. 15. № 5. С. 630.
15. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 460 с.
16. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 320 с.
17. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Бесараб Л.Н.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 1. С. 490.
18. *Белякова Л.А., Варварин А.М., Бесараб Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 518.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 945–948

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.653.1:546.655:621.793

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ

© 2008 г. В. С. Руднев, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.02.2007 г.

Показано, что используя водные электролиты с полифосфатными комплексами Ce^{3+}, плазменно-электролитическим методом на алюминии и титане можно получать поверхностные церийсодержащие структуры. Установлено, что количество церия в пленках зависит от величины мольного отношения n = [полифосфат]/[Ce^{3+}] в электролите. Показано, что пленки содержат кристаллический $CePO_4$. Сделан вывод, что для роста пленок на титане характерно образование вторичных слоев по механизму появления "зародышей" новой фазы и их последующего расширения.

Плазменно-электролитическим оксидированием (ПЭО) в водных электролитах с полифосфатными комплексами М на алюминии и титане ранее получены оксидно-фосфатные слои, содержащие наряду с Al_2O_3 и TiO_2 соединения ряда M^{II}, например Ni^{2+} [1] или Mg^{2+} [2], M^{III}, например Eu^{3+} или La^{3+} [3], M^{IV}–Zr^{4+} [4]. Многофазный состав анодных пленок определяется действием искровых и дуговых электрических разрядов в прианодной области и инициируемыми ими высокотемпературными процессами и взаимодействиями. В полифосфатных электролитах состав пленок зависит от величины мольного отношения n = [полифосфат]/[М] в растворе [5, 6]. Чем меньше эта величина, тем выше содержание соединений на основе компонентов полифосфатных комплексов в пленках.

Физические и химические свойства пленок определяются содержащимися в них соединениями. Для практики, в частности для катализа, могут представлять интерес церийсодержащие пленки на металлах. В работе приведены результаты исследования особенностей ПЭО-формирования в водных электролитах с полифосфатными комплексами Ce^{3+} и состава пленок на титане и алюминии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали на образцах из сплавов титана ВТ1-0 и алюминия АМцМ, размером 40 × 40 × × 0.5 мм^3, которые предварительно подвергали механической обработке, затем химически полировали в смеси кислот HF:HNO_3 = 3:1 для сплава титана и в H_3PO_4:H_2SO_4:HNO_3 = 4:2:1 для алюминия. Затем образцы промывали в проточной и дистиллированной воде, сушили на воздухе.

Электролиты готовили из реактивов марки "х.ч.": гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$. Сначала в дистиллированной воде растворяли 30 г/л $Na_6P_6O_{18}$, затем добавляли расчетное количество соли соответствующего металла согласно заданной величина n, где $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$. Электролиты с азотнокислым церием – прозрачные, с уксуснокислым – коллоидные. В обоих случаях pH электролитов ~5–6.

Устройство электрохимической ячейки, систем охлаждения и перемешивания аналогичны описанным в [1–5]. В качестве источника тока использовали управляемый компьютером тири-

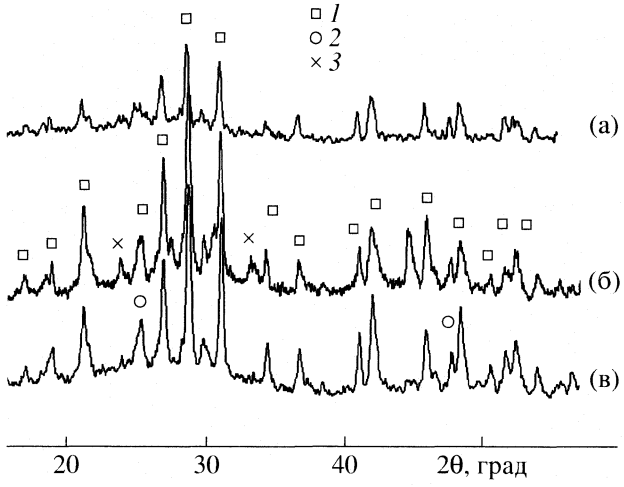


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий, сформированных на сплавах ВТ1-0 (а, в) и АМцМ (б) в электролите $Na_6P_6O_{18}$ + $Ce(CH_3COO)_3$ при n = 1. Условия формирования: i = 5 А/дм^2; 10 (б, в) и 60 мин (а). Обозначение фаз: *1* – $CePO_4$, *2* – TiO_2, *3* – $CeAlO_3$.

Таблица 1. Толщина h и состав пленок (ат. %), сформированных в электролитах с разными величинами мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$

n	Соль церия	Титан						Алюминий					
		h, мкм	[Ce]	[P]	[Ti]	[O]	Фазовый состав	h, мкм	[Ce]	[P]	[Al]	[O]	Фазовый состав
6	$Ce(NO_3)_3$	34	2	12	15	71	р/а	–	–	–	–	–	–
4	»	23	3	13	14	70	»	–	–	–	–	–	–
2	$Ce(CH_3COO)_3$	28	5	13	12	70	$CePO_4$	10	8	9	21	62	$CePO_4$
1	»	37	8	15	7	69	$CePO_4$; TiO_2	11	12	12	13	63	$CePO_4$; $CeAlO_3$

сторный агрегат ТЕР4-100/460-2, работающий в однополярном режиме. Формирование слоев проводили в гальваностатическом режиме при анодной поляризации с постоянной плотностью тока от 5–10 А/дм^2 в течение 10–60 мин. При анодировании температура электролита не превышала 30°С. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Толщину покрытий измеряли с помощью толщиномера "ВТ-201". Для выяснения термического поведения состава покрытий образцы отжигали на воздухе в муфельной печи в течение 4 ч.

Элементный состав и снимки поверхностного слоя покрытий определяли и получали на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 Elektron Prob Microanalyzer (Япония). Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Д8 ADVANCE (Германия) по методу Брег-Бретано с вращением образца в CuK_α-излучении. Для анализа рентгенограмм использовалась поисковая программа EVA с банком данных РДФ-2.

Таблица 2. Влияние условий формирования (t, i) на механизм роста пленок на титане, их толщину и состав (ат. %)

t, мин	i, А/дм^2	Слой	h, мкм	[Ce]	[P]	[Ti]	[O]
5	5	I	18	5	13	12	70
10	»	I	28	5	13	12	70
15	»	I	38	5	13	12	70
20	»	I	39	5	13	12	70
		II	168	3	17	8	70
30	»	I	44	4	13	12	71
		II	142	3	16	9	71
10	10	I	32	5	13	11	71
		II	108	4	17	8	70
»	15	I	28	5	14	11	71
		II	89	4	17	8	70
»	20	I	29	4	14	11	70
		II	95	3	18	8	70

Обозначения: I – первичный, II – вторичный слои.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены результаты определения состава и толщин пленок, сформированных в электролитах с разными значениями величин мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$. Пленки формировали в течение 10 мин при эффективной плотности тока 5 А/дм^2. Как и в ранее изученных случаях [1–6], чем меньше величина n, тем выше содержание в пленках компонентов полифосфатных комплексов – церия и фосфора. Когда $n > 2$, слои рентгеноаморфны. В случаях $n \le 2$ в пленках присутствует кристаллический $CePO_4$ – монацит, рис. 1. Кроме того, на рентгенограммах, в случае титана, присутствуют рефлексы, отнесенные к TiO_2 – анатазу, а в случае алюминия – соответствующие кристаллам $CeAlO_3$.

В пленках на алюминии атомное отношение фосфора к церию близко к единице, что согласуется с наличием в пленках монацита. Для пленок на титане это отношение в 2–5 раз выше. Основываясь на данных [1, 4], в составе пленок на титане следует ожидать наличие фосфататитанатов, которые обычно кристаллизуются при отжиге образцов при температурах выше 650°С.

При одинаковых условиях формирования, толщина пленок на титане в 2–3 раза выше, чем на алюминии. Возможно, причина как раз в способности титана или оксида титана в условиях ПЭО-процесса, в отличие от алюминия или его оксида, более активно взаимодействовать с фосфором из раствора, образуя титанофосфаты, участвующие в построении оксидно-фосфатного слоя.

Отметим, что при расчете атомных содержаний принималось, что кроме определяемых основных элементов остальное в пленке кислород. Отсюда оценка содержания кислорода может быть завышенной. Кроме того, перед рентгено-спектраль-

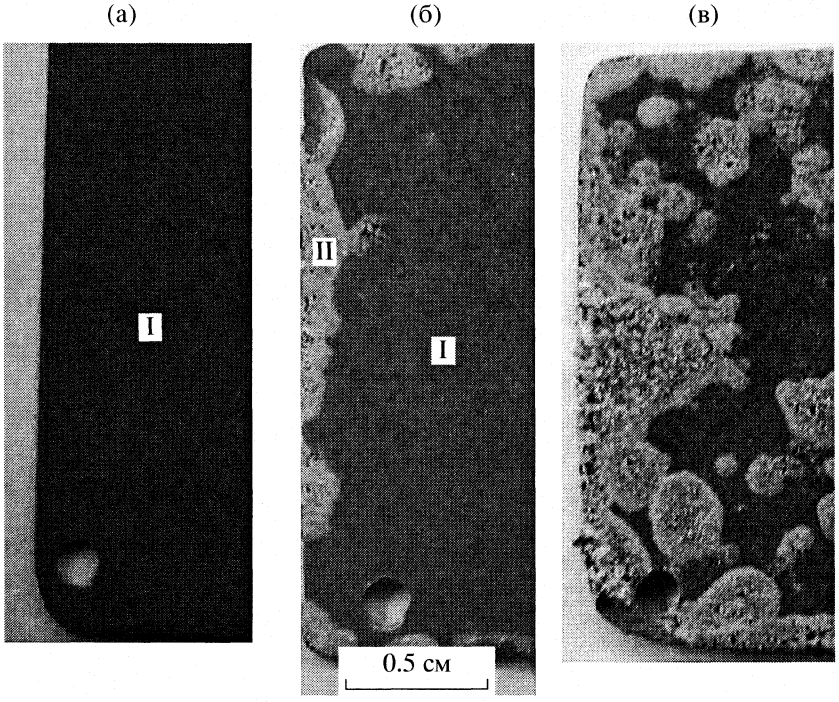


Рис. 2. Образование и расширение вторичного слоя при росте церийсодержащих ПЭО-структур на титане; I – первичная и II – вторичная пленки. Условия формирования i = 5 А/дм^2, длительность 10 (а), 20 (б) и 60 (в) мин.

ными измерениями с целью предотвращения заряжения поверхности на пленки напыляли графит. По этой причине углерод в составе пленок не определялся.

В табл. 2 приведены данные по влиянию условий формирования (длительности и эффективной плотности тока) на толщину и состав пленок. В случае титана обнаружено, что при пропускании через систему количества электричества Q > 50 Кл/см^2 на первичном слое (обозначим его I) образуются участки ("зародыши" или "наросты") высотой ~100 мкм, которые затем радиально увеличиваются в размерах, образуя вторичный слой II (рис. 2). При этом искрение сосредоточено на границе раздела вторичный слой II/первичная пленка I. Подобные механизмы образования вторичных слоев ранее отмечены при росте ПЭО-структур на алюминии в электролитах с ванадофосфатными гетерополиоксоанионами [7], а на титане в электролитах с полифосфатными комплексами Zr^{4+}[4]. При росте ПЭО-пленок на алюминии в изучаемых электролитах с гексаметафосфатными комплексами Ce^{3+} и Q до 100 Кл/см^2, образование вторичного слоя не характерно. В этом случае наблюдали постепенное увеличение толщин первичных слоев с Q, рис. 3.

С нарастанием толщины первичных пленок, а также при образовании вторичного слоя, вид рентгенограмм качественно не меняется. Однако при образовании вторичного слоя интенсивности рефлексов, соответствующих монациту, уменьшаются (рис. 1). Кроме того, как это видно из данных табл. 2, во вторичном слое содержится несколько меньше церия и титана и выше содержание фосфора по отношению к первичному слою.

Как следует из экспериментальных данных (табл. 2) высота ступеньки Δh вторичного слоя зависит от величины эффективной плотности тока i. Чем выше i, тем меньше Δh. Одновременно возрастает скорость расширения участков вторичного слоя. Для i = 5 А/дм^2 величина Δh лежит в пре-

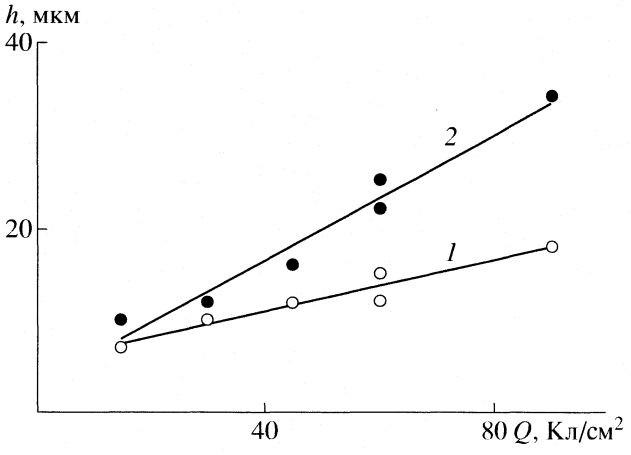


Рис. 3. Влияние количества пропущенного электричества на толщину слоев на алюминии. В электролите n = 2 (*1*) и 1 (2).

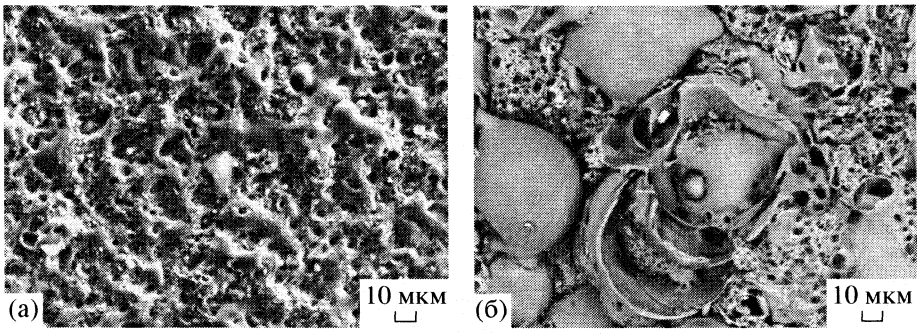


Рис. 4. Поверхность первичного (а) и вторичного слоев (б). Условия формирования: i = 5 А/дм^2, t = 10 (а) и 60 мин (б).

делах 100–160 мкм, а для i = 20 А/дм^2 значение $\Delta h \approx$ 60–70 мкм (табл. 2).

От плотности тока и времени формирования зависят организация поверхности как первичного, так и вторичного слоев, рис. 4. При низких плотностях тока и относительно малых временах формирования (рис. 4а), это обычная для большинства ПЭО-слоев организация – чередующиеся поднятия и впадины с кратерами-порами на вершинах, которые являются, по-видимому, каналами электрических разрядов. Увеличение времени формирования с 10 до 60 мин приводит к укрупнению фрагментов рельефа на первичной пленке. Интересна организация поверхности вторичного слоя. Если при высоких плотностях тока и малых временах картина напоминает поверхность первичного слоя, то при больших длительностях на поверхности вторичного слоя образуются крупные, размерами в десятки мкм, монолитные образования (рис. 4б). Вопрос о природе и составе данных образований остается открытым.

Таким образом, показана возможность, используя водные электролиты с полифосфатными комплексами Ce^{3+}, плазменно-электролитическим методом на алюминии и титане получать поверхностные церийсодержащие структуры. Количество церия в пленках зависит от величины мольного отношения n = [полифосфат]/[Ce^{3+}] в электролите. Пленки содержат кристаллический $CePO_4$. В пленках на алюминии присутствуют кристаллы $CeAlO_3$. При образовании пленок на титане, при пропускании через систему >50 Кл/см^2 количества электричества, характерно образование вторичных слоев по механизму образования "зародышей" и их последующего радиального расширения. Высота ступеньки вторичного слоя зависит от плотности тока формирования и, в условиях эксперимента, находилась в пределах 60–160 мкм. Рельеф поверхности как первичного, так и вторичного слоев определяется условиями формирования. При формировании в течение 60 мин с плотностью тока 5 А/дм^2 на поверхности вторичного слоя имеются монолитные образования размерами в десятки микрон.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32184) и Президиума ДВО РАН (коды проектов № 06-I-П8-012, 06-1-ОХНМ-137).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Руднев В.С., Богута Д.Л., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 257.
2. *Руднев В.С., Богута Д.Л., Яровая Т.П. и др.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 520.
3. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Коньшин В.В. и др.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 6. С. 575.
4. *Руднев В.С., Богута Д.Л., Килин К.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80 № 8. С. 1530.
5. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Богута Д.Л. и др.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 12. С. 1457.
6. *Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 497. № 1–2. P. 150.
7. *Четырбоцкий А.Н., Лукиянчук И.В., Руднев В.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 536.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 949–953

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+541.123.2

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ InSb–CdTe ПО ОТНОШЕНИЮ К ТОКСИЧНЫМ ГАЗАМ

© 2008 г. И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Е. И. Быкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2007 г.

С использованием методов пьезокварцевого микровзвешивания и зондового компенсационного изучены адсорбционные свойства (по отношению к NO_2) и изменения электропроводности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb–CdTe под влиянием NO_2 и смесей $NO_2 + SO_2$, $NO_2 + CO$ при различных температурах и относительных содержаниях газов. Твердые растворы получены методом изотермической диффузии и аттестованы по результатам рентгенографических, термографических, ИК-спектроскопических, электрофизических исследований. Выявлен компонент системы – твердый раствор состава $(InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}$ – с высокой избирательной чувствительностью (адсорбционной и электронной) уже при комнатной температуре, рекомендованный для создания сенсора-датчика на микропримеси NO_2.

Важнейшей задачей химии полупроводников остается получение на основе относительно изученных бинарных соединений новых систем, которые, сохраняя свойства исходных бинарных соединений, обнаруживали бы новые качества, возможно, заранее прогнозируемые. К таким системам относятся полупроводниковые твердые растворы, типичными представителями которых являются рассматриваемые в работе твердые растворы на основе InSb и CdTe. Уникальные свойства InSb, CdTe (электрические, фото- и пьезоэлектрические, оптические), их уже реализованные возможности в ряде областей техники, полупроводниковом катализе позволяют говорить о твердых растворах $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ как перспективных адсорбентах, катализаторах, материалах современной техники и, прежде всего, сенсорной электроники. Эффективность использования в любой из названных областей зависит от степени изученности физико-химического состояния поверхности, включая, наряду с химическим составом, структурой, кислотно-основными, адсорбционными и электронными свойствами, их селективное изменение при воздействиях различных сред. Именно этому аспекту исследований поверхности компонентов системы InSb–CdTe посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы – пленки InSb, CdTe и их твердых растворов получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{конд}$ = 298 K, p = = 1.33×10^{-3} Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах исходного материала [1]. Режим отжига определяли, исходя из физико-химических свойств последнего и подложки [2]. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления InSb – легкоплавкого компонента [3]. Состав полученных твердых растворов определялся пределами взаимной растворимости бинарных компонентов (до 6 мол. % InSb в CdTe и до 5 мол. % CdTe в InSb).

Толщину пленок оценивали интерферометрически, по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [4] и по формуле

$$D = m\sin\beta/(4\pi l^2\rho),$$

где m – навеска, ρ – плотность образца, l – расстояние от испарителя до подложки, β – угол испарения. Величина D составляла 0.25–0.35 мкм.

О структуре пленок судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами термографического анализа, определения ширины запрещенной зоны, электропроводности [5].

Адсорбаты получали по известным методикам [2, 6]: оксид углерода (II) – термическим разложением муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты; оксид азота (IV) – по реакции взаимодействия концентрированной азотной кислоты со стружками меди; оксид серы (IV) – по реакции взаимодействия сульфита натрия с концентрированной серной кислотой.

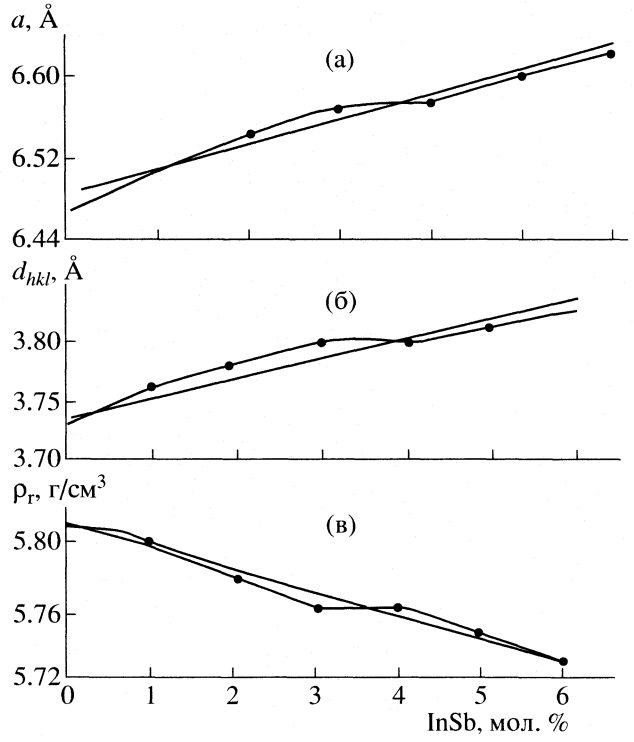


Рис. 1. Концентрационные зависимости: а – параметра решетки (a), б – межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и в – рентгеновской плотности ($\rho_г$) твердых растворов системы InSb–CdTe, полученных в области растворимости InSb в CdTe.

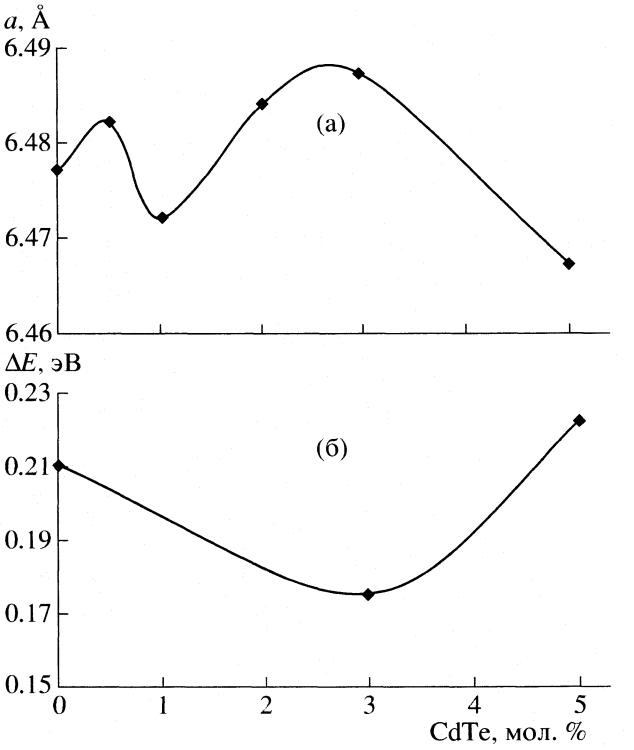


Рис. 2. Зависимости постоянной решетки (а) и ширины запрещенной зоны (б) от состава системы InSb–CdTe при избытке в твердых растворах InSb.

Адсорбцию изучали методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 1.23×10^{-11} г/(см^2 Гц)) в интервалах температур 253–358 K и давлений 4–13 Па. Пленочные адсорбенты наносили на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза, с собственной частотой колебаний 7–8 мГц [4].

На этих же образцах одновременно исследовали изменения электропроводности и соответственно заряжения поверхности под влиянием адсорбированных газов с использованием зондового компенсационного метода [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование твердых растворов замещения в системе InSb–CdTe

Об образовании в системе InSb–CdTe твердых растворов замещения свидетельствуют результаты рентгенографических, термографических, ИК-спектроскопических, электрофизических исследований [7].

Так, согласно рентгенографическим исследованиям, линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе. Зависимости значений параметра решетки (a), межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности ($\rho_г$) от состава твердых растворов, полученных в области растворимости InSb в CdTe, близки к линейным; небольшое отклонение от линейной зависимости наблюдается лишь для компонента состава $(InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}$ (рис. 1). Для твердых растворов, полученных в области растворимости CdTe в InSb, указанные зависимости имеют сравнительно сложный характер (рис. 2). Но, как показано и объяснено в [3, 8, 9], зависимости параметров решеток и других характеристик полупроводниковых твердых растворов замещения от состава могут отличаться от линейных.

Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, и размытости основных линий, что свидетельствует о полном завершении синтеза твердых растворов. По положению и распределению по интенсивности основных линий на рентгенограммах все компоненты системы (InSb, CdTe, $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$) имеют кубическую структуру сфалерита.

Эндотермические пики на термограммах InSb, CdTe и их твердых растворов, обусловленные как плавлением, так и окислением образцов, смещаются в ряду InSb $\longrightarrow$ $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ $\longrightarrow$ CdTe преимущественно в сторону роста температуры,

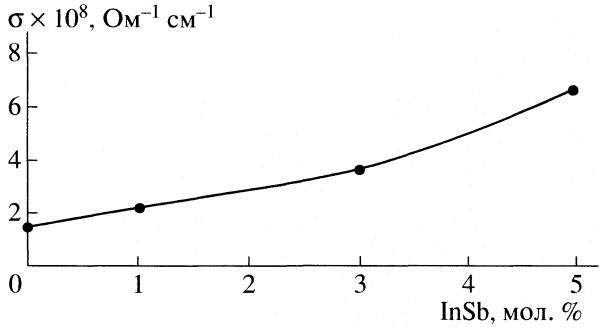


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от состава системы InSb–CdTe при избытке в твердых растворах CdTe.

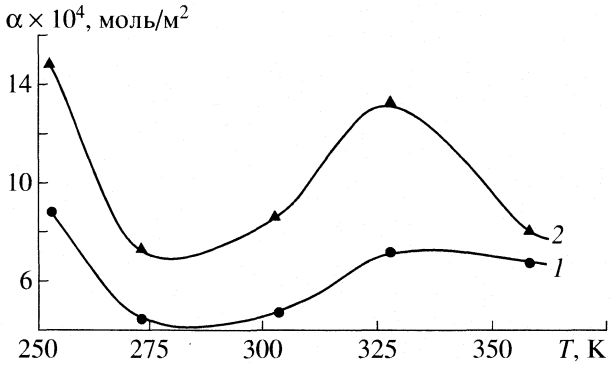


Рис. 4. Изобары адсорбции NO_2 на CdTe (*1*) и твердом растворе $(InSb)_{0.03}$ $(CdTe)_{0.97}$ (*2*) при $p_н$ = 8 Па.

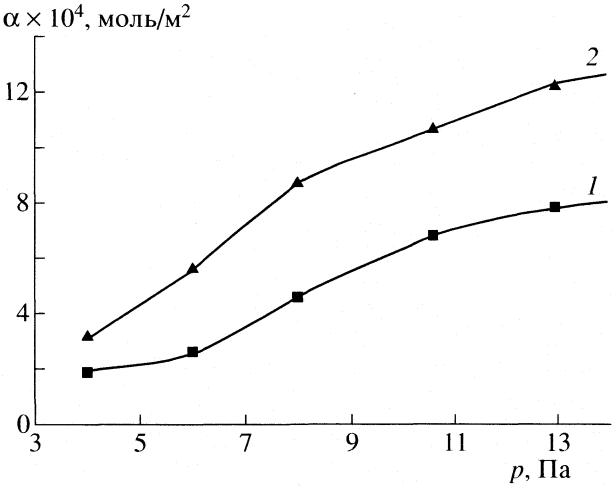


Рис. 5. Равновесные изотермы адсорбции NO_2 на CdTe (*1*) и твердом растворе $(InSb)_{0.03}$ $(CdTe)_{0.97}$ (*2*) при 303 K.

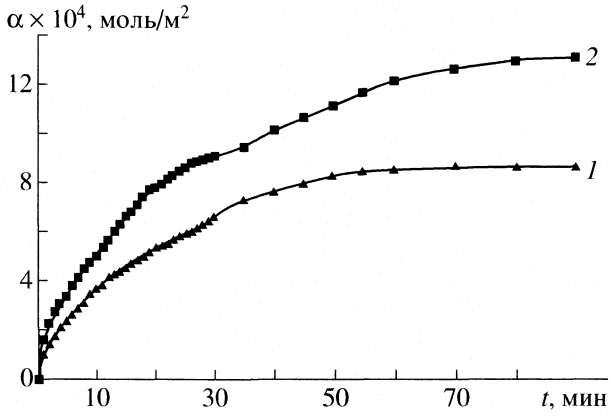


Рис. 6. Кинетические изотермы адсорбции NO_2 на твердом растворе $(InSb)_{0.03}$ $(CdTe)_{0.97}$ при $p_н$ = 8 Па и 303 (*1*) и 328 (*2*) K.

что косвенно подтверждает образование твердых растворов замещения. Косвенным подтверждением образования твердых растворов замещения является и плавное нарастание электропроводности (σ) с составом (рис. 3).

Найденные на основе ИК-спектроскопических исследований (по пересечению касательной к краю поглощения с осью $h\nu$ [5]) величины запрещенной зоны с составом изменяются через минимум при 3 мол. % CdTe (рис. 2). То есть зависимость $\Delta E = f(c_{A^{II}B^{VI}})$, как и зависимость $a = f(c_{A^{II}B^{VI}})$, нелинейна. Появление минимума, скорее всего, связано с накоплением дефектов при взаимодействии бинарных компонентов, сопровождающимся образованием донорно-акцепторных комплексов [3, 10].

Такое поведение σ укладывается в предложенную в [3] схему механизма проводимости компонентов систем типа $A^{III}B^{V}$–$A^{II}B^{VI}$.

Адсорбционные свойства компонентов системы InSb–CdTe

Наиболее подробно адсорбционные свойства компонентов системы InSb–CdTe изучены по отношению к диоксиду азота как наиболее активному в выбранной серии газов.

Величины адсорбции NO_2 на всех компонентах системы укладываются в пределе $\alpha \times 10^{-4}$–$\alpha \times 10^{-3}$ моль/м². Приведенные на рис. 4–6 типичные опытные зависимости адсорбции имеют сходный характер для всех компонентов и свидетельствуют о протекании при температурах ниже 273 K физической, а при более высоких – химической активированной адсорбции. Такое заключение подтверждают результаты термодинамического и кинетического анализов. Так, теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков изобар $\alpha_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному одним из авторов [4], для всего исследованного интервала температур при

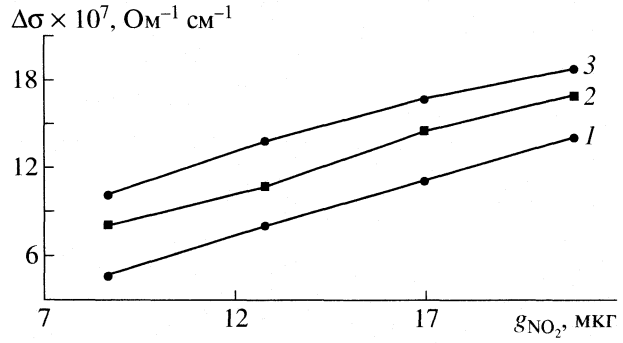


Рис. 7. Зависимости изменения удельной электропроводности тонкой пленки твердого раствора $(InSb)_{0.95}(CdTe)_{0.05}$ от содержания NO_2 в пробе (g_{NO_2}) при объемной скорости газа-носителя 8 мл/мин и различных температурах: *1* – 20, *2* – 50, *3* – 80°C.

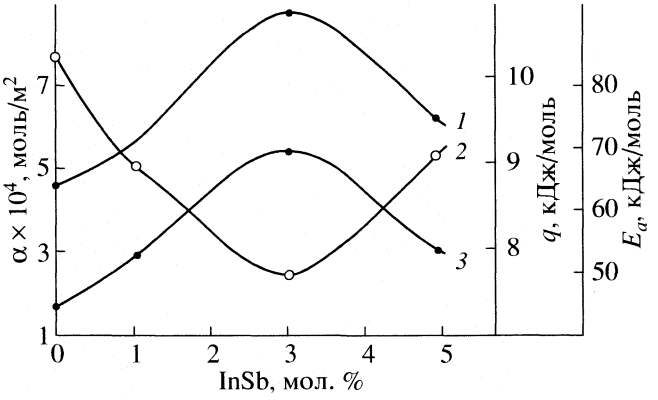


Рис. 8. Зависимости величин адсорбции (*1*), энергии активации (*2*) и теплоты (*3*) адсорбции от состава системы InSb–CdTe при $p_н$ = 8 Па и T = 300 (*1*, *3*) и 300–358 K (*2*).

различных T и α составляют 6.1–13.4 кДж/моль, что отвечает химической природе адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [2]. Средние значения энергии активации, рассчитанные по справедливому в данном случае уравнению С.З. Рогинского [4], при различных заполнениях поверхности (величинах адсорбции α) составляют 43–86 кДж/моль.

Наблюдаемые падение теплоты и рост энергии активации адсорбции с заполнением поверхности, как и спрямляемость кинетических изотерм в логарифмических координатах, указывают на неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же говорят и результаты исследований кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов, выполненных с использованием методов ИК-спектроскопии, определения pH-изоэлектрического состояния, механохимии, кондуктометрического титрования [11]. Они позволили выявить, по крайней мере, четыре типа кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках, должны выступать координационно-ненасыщенные атомы с окружающими их вакансионными дефектами (льюисовские центры) и адсорбированные молекулы H_2O, группы OH^- (бренстедовские центры).

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов и электронного строения молекул NO_2 высказано предположение о донорно-акцепторном механизме адсорбции NO_2 (по аналогии с адсорбцией CO_2 [12]), протекающей с преимущественным участием поверхностных атомов A (с более выраженными металлическими свойствами) и вакансий атомов B при донорной функции молекул адсорбата (NO_2).

Функцию молекул NO_2 как доноров электронов подтверждает отмеченный рост электропроводности (σ) в условиях адсорбции NO_2 (рис. 7).

При сопоставлении бинарных и четверных компонентов (твердых растворов) системы InSb–CdTe как адсорбентов по отношению к NO_2 обнаружены сходство в их поведении и специфические особенности твердых растворов. *На сходство указывают* аналогичный вид опытных зависимостей $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, механизм и закономерности адсорбционного взаимодействия, а *на специфические особенности* – наличие экстремумов на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав" (рис. 8).

Согласно этим диаграммам, максимум адсорбционной активности приходится на твердый раствор состава $(InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}$. Для него же на зависимости постоянной решетки от состава системы обнаружено отклонение от линейного закона Вегарда (рис. 1), что, в согласии с [3], может быть связано с наибольшей дефективностью структуры и координационной ненасыщенностью поверхностных атомов.

Найденный с помощью диаграмм "адсорбционная характеристика – состав" наиболее активный по отношению к NO_2 компонент системы – твердый раствор $(InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}$ – предложен в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси NO_2. В связи с этим были проведены исследования изменения его электропроводности, наряду с остальными компонентами системы, под влиянием как NO_2, так и, с целью выяснения селективности, смесей NO_2 с другими газами.

Влияние адсорбции диоксида азота на электропроводность компонентов системы InSb–CdTe

Как показали данные исследования, при комнатной температуре антимонид индия практиче-

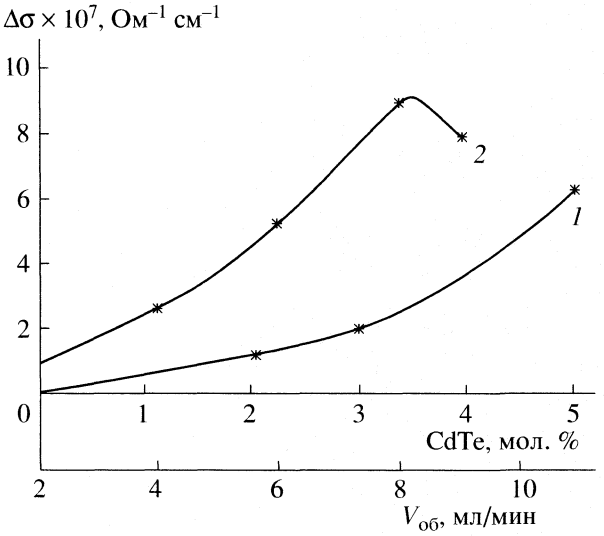


Рис. 9. Зависимости изменения удельной электропроводности тонких пленок компонентов системы InSb–CdTe от состава (*1*) (при содержании NO_2 в пробе 10 мкг, 20°C, объемной скорости газа-носителя 8 мл/мин) и тонкой пленки твердого раствора $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ от объемной скорости газа-носителя (*2*).

ски не чувствителен к NO_2. С увеличением содержания в системе InSb–CdTe теллурида кадмия чувствительность к NO_2 возрастает и становится наибольшей у твердого раствора $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ (рис. 9). При повышении температуры возрастает чувствительность к NO_2 всех компонентов системы, но особенно заметно – твердого раствора $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ (рис. 7). Влияет на чувствительность (величину сигнала на NO_2) и объемная скорость ($V_{об}$) газа-носителя (аргона). Наиболее оптимальной для твердого раствора $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ оказалась $V_{об}$ = 8 мл/мин (рис. 9).

Поскольку твердый раствор $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ рекомендован в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси NO_2, важно было оценить время восстановления исходного значения его удельной электропроводности (время релаксации) после контакта с определяемым газом (NO_2) и селективность к этому газу в присутствии других газов (в данном случае – CO, SO_2). Время релаксации в среде аргона, в зависимости от концентрации NO_2 и температуры, составляет 2–7 мин, заметно уменьшаясь с повышением температуры.

Наибольшую селективность к оксиду азота твердый раствор $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$ проявляет при комнатной температуре: присутствие в пробе CO и SO_2 (с превышением над содержанием NO_2 в 4 раза) практически не влияет на величину сигнала на NO_2. С повышением температуры до 80°C величина сигнала на NO_2 незначительно уменьшается и обнаруживается некоторая чувствительность к CO и SO_2.

Таким образом, получены твердые растворы системы InSb–CdTe (в форме порошков и пленок), которые аттестованы с привлечением рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического и электрофизического методов. Изучены их адсорбционные и электронные (изменение удельной электропроводности) свойства при контакте с NO_2, NO_2 + SO_2, NO_2 + CO, наряду с бинарными компонентами (InSb, CdTe). Установлены механизмы и закономерности в изменении этих свойств. Найден адсорбент (твердый раствор состава $(InSb)_{0.95}$ $(CdTe)_{0.05}$), обладающий наибольшей поверхностной (адсорбционной и электронной) чувствительностью и селективностью по отношению к NO_2 уже при комнатной температуре, что позволило рекомендовать его в качестве материала для соответствующего сенсора-датчика.

В таком же аспекте и в сопоставлении с описанной системой InSb–CdTe были изучены системы InSb–CdS, InP–CdS [13, 14]. Это позволило проследить за влиянием на адсорбционные и электронные свойства не только бинарных ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$), но и элементных составляющих (A, B), что заслуживает отдельного обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
2. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
3. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
4. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
5. *Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 667.
6. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. С. 197.
7. *Кировская И.А., Миронова Е.В.* // Докл. АН ВШ РФ. 2007. № 1(8). С. 1.
8. *Кировская И.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 194.
9. *Бродовой В.А., Вялый Н.Г., Кнорозок Л.М.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 303.
10. *Скоробогатова Л.А., Хабаров Э.Н.* // Физика полупроводников. 1974. Вып. 2. С. 401.
11. *Кировская И.А., Миронова Е.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 755.
12. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
13. *Кировская И.А., Шубенкова Е.Г., Новгородцева Л.В. и др.* // Современные проблемы науки и образования. 2006. № 2. С. 49.
14. *Кировская И.А., Тимошенко О.Т.* // Докл. АН ВШ РФ. 2006. № 1. С. 69.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 954–959

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536:544.723.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ С УЧАСТИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФОРМ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

© 2008 г. Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева

ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет"

E-mail: dmitryfil@list.ru

Поступила в редакцию 12.05.2007 г.

Сочетанием потенциометрического и адсорбционно-калориметрического методов проведено исследование равновесий между индивидуальными формами водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля в водных растворах. Экспериментально доказано установление равновесий между индивидуальными формами адсорбата. С использованием модели поверхности с дискретной неоднородностью определены стандартные термодинамические характеристики поверхностных равновесий и процессов адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода. Установлено, что влияние pH объемной фазы на термодинамические характеристики процессов адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля заключается в перераспределении индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Отличительная особенность взаимодействий водорода с переходными металлами заключается в том, что в ходе адсорбции на поверхности образуются различные адсорбционные состояния, или индивидуальные формы адсорбата [1–3]. Наличие индивидуальных форм водорода, различающихся по типу и энергии связи в образующихся адсорбционных комплексах, определяющее энергетическую неоднородность поверхности металлов и катализаторов, однозначно доказано для процессов адсорбции из газовой фазы [4, 5]. В частности, на никеле и никелевых катализаторах наиболее вероятно существование трех индивидуальных: α-молекулярной $H_2^{\delta+}$ и γ- и β_2-атомарных H- и $H^{\sigma-}$-форм [6, 7]. Между индивидуальными формами в поверхностном слое устанавливается равновесие [6, 7], смещение которого под влиянием внешних факторов, например природы металла, носителя или растворителя, определяет поверхностные концентрации форм и общие величины адсорбции водорода. Однако термодинамические характеристики равновесий между формами водорода, адсорбированного на металлах и катализаторах, в литературе практически отсутствуют.

Нами ранее [8, 9] предложена и термодинамически обоснована возможность применения потенциометрического метода исследования адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях скелетного никелевого катализатора, результаты которого в сочетании с данными адсорбционной калориметрии позволяют количественно оценить стандартные термодинамические характеристики поверхностных равновесий и процессов с участием индивидуальных форм водорода. Это крайне необходимо при моделировании закономерностей процессов адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и реальных катализаторов на их основе.

Цель настоящей работы – определение термодинамических характеристик реакций с участием индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никелевого катализатора в водных растворах с различными pH, из результатов потенциометрических и адсорбционно-калориметрических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе потенциометрический метод исследования процессов, протекающих в адсорбционных слоях каталитически активных поверхностей в растворах, основан на представлениях о том, что индивидуальные формы водорода, адсорбированного на металлах и катализаторах гидрогенизации, представляют собой особые кислотно-основные центры межфазной поверхности. Поэтому метод потенциометрического титрования в сочетании с адсорбционной калориметрией позволяет получить надежную и достоверную информацию о термодинамических характеристиках поверхностных процессов с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода. Термодинамическое обоснование метода исследования и методики проведения потенциометрических измерений подробно изложены в [8].

В качестве катализатора для проведения исследований выбран скелетный никель, который находит широкое применение при проведении реакций жидкофазной гидрогенизации разнообразных органических соединений. Скелетный никелевый катализатор получали обработкой никель-алюминиевого сплава состава 47.5 мас. % Ni, 50.2 мас. % Al, 0.3 мас. % Fe 7.5 М водным раствором гидроксида натрия в течение 1 ч при 273 K и 4 ч при 368–373 K по методике [10] и далее отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Активный катализатор имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно 90 ± 2 м^2/г и 0.5 ± ± 0.06 см^3/см^3 Ni, а максимум распределения объема пор по радиусу отвечал среднему радиусу пор 2 нм. Скелетный никель характеризовался высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов органических соединений [11]. Перед проведением измерений необходимые количества катализатора взвешивали гидростатическим методом с точностью ±0.001 г и отмывали используемым растворителем.

В качестве титрантов использованы водные растворы серной кислоты марки "х.ч." и бескарбонатные растворы гидроксида натрия марки "х.ч.", приготовленные по известным методикам. Концентрации кислоты и гидроксида определяли классическими титриметрическими методами. Использованные в потенциометрической установке стеклянные электроды позволяли проводить измерения водородного показателя растворов в интервале pH от 5.5, соответствующих pH устойчивости никеля, до 14.0 с высокой точностью.

Получены кривые потенциометрического титрования скелетного никеля в воде при 303 K как в атмосфере водорода, так и в среде аргона. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля в водных растворах, представлена на рис. 1. Установлено, что состав газовой фазы в пределах погрешности измерений не оказывает влияния на вид потенциометрических кривых [8, 9]. В ходе титрования между формами адсорбированного водорода в поверхностном слое устанавливалось равновесие: измеренный экспериментально потенциал суспендированного скелетного никелевого катализатора во всем интервале pH не более чем на 5 мВ отличался от потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе.

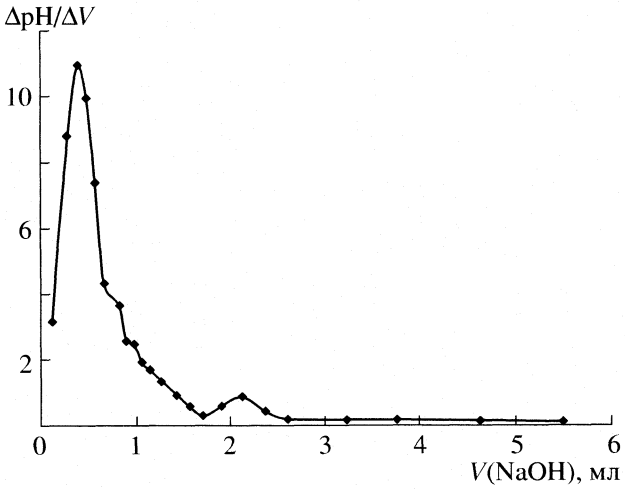


Рис. 1. Дифференциальная кривая титрования скелетного никелевого катализатора в среде аргона для водных растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что на всех дифференциальных кривых имеются два пика, отвечающие скачкам титрования в областях pH 8–11 и 12–13. Возникновение двух скачков титрования на потенциометрических кривых однозначно свидетельствует о наличии на поверхности скелетного никеля трех индивидуальных форм адсорбированного водорода: скачки соответствуют равновесным переходам индивидуальных форм водорода при взаимодействии с титрантом. Из сопоставления с данными литературы [6, 7] следует, что первый скачок титрования соответствует процессу превращения α-молекулярной формы $H_2^{\delta+}$ в γ-атомарную форму H, а второй скачок – переходу H в β_2-атомарную прочносвязанную $H^{\sigma-}$-форму. Обработкой потенциометрических кривых по методикам, описанным в работах [8, 9], получены величины общего содержания водорода $a^m_{H_2}$ в никелевом катализаторе при различных значениях pH среды. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, содержание водорода в скелетном никеле зависит от природы жидкой фазы и изменяется с ростом pH. В щелочной области кривой титрования величины $a^m_{H_2}$ уменьшаются, а в кислой – наблюдается сложная зависимость содержания водорода от pH среды. Результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с величинами общего содержания водорода в катализаторе, рассчитанными по результатам адсорбционно-калориметрических исследований [11–13], что подтверждает надежность проведенных потенциометрических измерений. Вполне очевидно, что изменение общего содержания водорода в скелетном никеле обусловлено поверхностными реакциями с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода, протекающими в ходе титрования катализатора.

С учетом данных [6, 8], реакции с участием индивидуальных форм водорода, протекающие на каталитически активных поверхностях в растворах, в ходе потенциометрического титрования ка-

Таблица 1. Содержание водорода в скелетном никелевом катализаторе (кат.) при различных значениях pH среды (в скобках – в моль/г кат.)

pH	$a^m_{H_2}$, см^3/г кат. [11]	$a^m_{H_2}$, см^3/г кат.
5.5	14.60 (6.52×10^{-4})	14.67 ± 0.18 ($6.55 \times 10^{-4} \pm 8.0 \times 10^{-6}$)
6.0	12.60 (5.63×10^{-4})	15.31 ± 0.15 ($6.83 \times 10^{-4} \pm 6.7 \times 10^{-6}$)
7.0	13.15 (5.87×10^{-4})	15.60 ± 0.19 ($6.96 \times 10^{-4} \pm 8.5 \times 10^{-6}$)
7.8	19.00 (8.48×10^{-4})	19.00 (8.48×10^{-4})
10.0	18.60 (8.30×10^{-4})	18.75 ± 0.14 ($8.37 \times 10^{-4} \pm 6.3 \times 10^{-6}$)
12.0	17.30 (7.72×10^{-4})	17.12 ± 0.10 ($7.64 \times 10^{-4} \pm 4.5 \times 10^{-6}$)
13.0	16.40 (7.32×10^{-4})	15.47 ± 0.15 ($6.91 \times 10^{-4} \pm 6.7 \times 10^{-6}$)
14.0	14.81 (6.61×10^{-4})	15.01 ± 0.13 ($6.70 \times 10^{-4} \pm 5.8 \times 10^{-6}$)

тализатора гидроксидом натрия могут быть записаны в виде стехиометрических уравнений:

$$H_2^{\delta+}Z_1 + OH^- + Z_2 \Leftrightarrow HZ_2 + H_2O + Z_1 + (1-\delta)\bar{e}, \quad (1)$$

$$2HZ_2 + OH^- + Z_3 \Leftrightarrow H^{\sigma-}Z_3 + H_2O + 2Z_2 + (1-\sigma)\bar{e}, \quad (2)$$

где Z_i – активный центр поверхности.

Равновесия (1) и (2) характеризуются концентрационными константами равновесия K_1^0 и K_2^0 соответственно. С учетом представлений стехиометрической теории адсорбции [14], выражение для K_1^0 можно записать в виде:

$$K_1^0 = \frac{a_{HZ_2} c_{H_2O} \overline{c_{Z_1}}}{a_{H_2^{\delta+}Z_1} c_{OH^-} \overline{c_{Z_2}}}, \quad (3)$$

где a_i – адсорбция индивидуальной формы; $\overline{c_{Z_i}}$ – поверхностная концентрация активного центра; c_i – концентрация компонента.

Из материального баланса адсорбционной системы следует, что общее содержание водорода в катализаторе будет складываться из величин адсорбций индивидуальных форм:

$$a_{H_2} = a_{H_2^{\delta+}Z_1} + a_{HZ_2} + a_{H^{\sigma-}Z_3}, \quad (4)$$

а поверхностная концентрация активных центров данного типа будет связана с предельной адсорбцией форм $a_m(H_2^{\delta+}Z_1)$ и $a_m(HZ_2)$ и их величинами адсорбции в растворе с данным значением pH.

В рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью в приближении идеального адсорбционного слоя величины адсорбции индивидуальных форм могут быть рассчитаны из изотерм ленгмюровского типа:

$$a_{H_2^{\delta+}Z_1} = a_m(H_2^{\delta+}Z_1)\frac{b_{H_2^{\delta+}Z_1} p_{H_2}}{1 + b_{H_2^{\delta+}Z_1} p_{H_2}},$$

$$a_{HZ_2} = a_m(HZ_2)\frac{b_{HZ_2} p_{H_2}^{1/2}}{1 + b_{HZ_2} p_{H_2}^{1/2}}, \quad (5)$$

$$a_{H^{\sigma-}Z_3} = a_m(H^{\sigma-}Z_3)\frac{b_{H^{\sigma-}Z_3} p_{H_2}^{1/2}}{1 + b_{H^{\sigma-}Z_3} p_{H_2}^{1/2}},$$

где $b_{H_2^{\delta+}Z_1}$, b_{HZ_2} и $b_{H^{\sigma-}Z_3}$ – адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм водорода, связанного поверхностью катализатора.

Использование выражений (5) в преобразовании уравнения (3) позволяет получить уравнения для расчета констант поверхностных процессов:

$$K_1^0 = \frac{b_{HZ_2}}{b_{H_2^{\delta+}Z_1} p_{H_2}^{1/2}} \frac{c_{H_2O}}{10^{(pH-14)}}, \quad (6)$$

$$K_2^0 = \frac{b_{H^{\sigma-}Z_3}}{b_{HZ_2}^2 p_{H_2}^{1/2}} \frac{c_{H_2O}}{10^{(pH-14)}}. \quad (7)$$

В [11] показано, что дифференциальные теплоты адсорбции водорода на скелетном никеле, измеренные методом адсорбционно-калориметрического титрования, связаны с теплотами адсорбции индивидуальных форм, их предельными адсорбциями и адсорбционными коэффициентами. Поэтому совместное моделирование результатов потенциометрического и адсорбционно-калориметрического эксперимента дают возможность получить надежные значения констант поверхностных процессов K_1^0 и K_2^0.

Можно принять, что в узком интервале концентраций гидроксида натрия величины $b_{H_2^{\delta+}Z_1}$, b_{HZ_2} и $b_{H^{\sigma-}Z_3}$ практически не зависят от pH среды. Используя данные по теплотам адсорбции индивидуальных форм [11], а также результаты расчетов общего содержания водорода в скелетном никеле при различных значениях водородного показателя среды и постоянном давлении водорода, из уравнений (6), (7) методами математического моделирования можно найти значения адсорбционных коэффициентов индивидуальных форм адсорбированного водорода и далее – константы поверхностных равновесий K_1^0 и K_2^0 и константы процессов гетеролитического распада форм K_{f1} и K_{f2} [8]:

$$K_{f1} = b_{H^{\sigma-}Z_3}/b_{H_2^{\delta+}Z_1}, \quad (8)$$

$$K_{f2} = \frac{b_{HZ_2}}{b_{H_2^{\delta+}Z_1}}. \quad (9)$$

Для проведения процедуры моделирования использован модифицированный метод Ньютона. Результаты проведенных расчетов показали, что наиболее устойчивые решения модельной задачи могут быть получены в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью в приближении существования трех индивидуальных форм водорода – одной молекулярной α-формы и двух атомарных γ- и β_2-форм. Для поверхности никеля такое сочетание форм наиболее вероятно [6, 7]. Статистический анализ погрешностей эксперимента и расчетов показал, что адсорбционные коэффициенты $b_{H_2^{\delta+}Z_1}$, b_{HZ_2} и $b_{H^{\sigma-}Z_3}$ определяются с точностью не менее 10%, а константы поверхностных процессов – 15–20% от измеряемых величин. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм водорода существенно различаются. Однако это различие не так велико, чтобы приводило к преимущественной адсорбции отдельной формы водорода в каком-либо интервале равновесных давлений. Расчеты показали, что вклад адсорбции всех индивидуальных форм в общие величины адсорбции водорода на скелетном никеле весьма значителен. Поэтому зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения, приведенные в работах [10–13], несмотря на дискретный характер неоднородности каталитически активной поверхности, представляют собой непрерывные кривые без разрывов, скачков и площадок. Этот вывод качественно подтверждают величины K_f, максимальные значения которых не превышают 2.5–3.5 × 10^3. Данный факт может слу-

Таблица 2. Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на скелетном никеле в водных растворах в зависимости от pH

H-форма	a_m, см^3 H_2/г Ni	b	K_{f1}, K_{f2}	K_1^0, K_2^0
		pH 5.5		
α	2.45	283.4	3.48×10^3,	3.54×10^9,
γ	6.85	3.01×10^3	10.62	3.62×10^7
β_2	5.38	9.85×10^5		
		pH 6		
α	2.24	286.8	3.44×10^3,	1.17×10^9,
γ	6.99	3.17×10^3	11.05	1.04×10^7
β_2	6.09	9.87×10^5		
		pH 7		
α	1.82	301.2	3.30×10^3,	1.25×10^8,
γ	7.28	3.58×10^3	11.89	8.17×10^5
β_2	6.51	9.93×10^5		
		pH 8		
α	1.74	323.7	3.08×10^3,	2.07×10^7,
γ	7.19	4.01×10^3	12.39	1.03×10^5
β_2	9.97	9.95×10^5		
		pH 9		
α	1.65	349.6	2.89×10^3,	1.31×10^6,
γ	6.79	4.35×10^3	12.45	5.61×10^3
β_2	10.40	1.01×10^6		
		pH 10		
α	1.56	354.9	2.85×10^3,	1.35×10^5,
γ	6.54	4.53×10^3	12.76	5.20×10^2
β_2	10.76	1.01×10^6		
		pH 11		
α	1.43	345.6	2.93×10^3,	1.46×10^4,
γ	6.26	4.78×10^3	13.83	4.68×10^1
β_2	10.32	1.01×10^6		
		pH 12		
α	1.30	341.3	2.98×10^3,	1.80×10^3,
γ	5.97	4.79×10^3	14.03	4.67
β_2	9.87	1.02×10^6		
		pH 13		
α	1.38	361.4	2.82×10^3,	1.32×10^2,
γ	6.45	4.52×10^3	12.51	5.26×10^{-1}
β_2	7.71	1.02×10^6		
		pH 14		
α	1.69	401.3	2.54×10^3,	1.31×10^1,
γ	6.34	4.97×10^3	12.38	4.36×10^{-2}
β_2	7.02	1.02×10^6		

Обозначения: a_m – предельная адсорбция, b – адсорбционный коэффициент. Погрешности в рассчитанных величинах в табл. 2 не представлены.

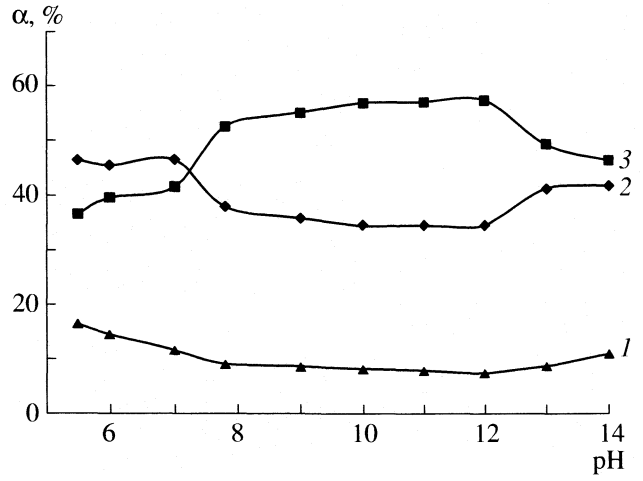


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения форм водорода в зависимости от pH в водных растворах: *1* – α-форма, *2* – γ-форма, *3* – β_2-форма.

жить косвенным доказательством применения модели поверхности с дискретной неоднородностью для описания процесса адсорбции водорода.

Согласно данным табл. 2, адсорбционные коэффициенты у молекулярной и слабосвязанной атомарной форм адсорбированного водорода возрастают с ростом pH, а для прочносвязанной формы слабо зависят от величины водородного показателя среды. Очевидно, данный факт обусловлен тем, что с ростом pH возрастает энергия связи адсорбирующегося водорода с активными центрами поверхности катализатора. Кроме того, рост адсорбционных коэффициентов в водных растворах может быть связан с зарядкой двойного электрического слоя (ДЭС) поверхности никеля и с влиянием свойств ДЭС на адсорбционные состояния водорода. В частности, в водных растворах перераспределение индивидуальных форм водорода может протекать преимущественно по электрохимическим механизмам. Поэтому зависимости K_{f1} и K_{f2} от pH имеют достаточно сложный, иногда экстремальный характер.

Предельные адсорбции индивидуальных форм водорода также сложным образом зависят от pH среды. Диаграмма долевого распределения величин адсорбции индивидуальных форм водорода для водных растворов представлена на рис. 2. Из данных табл. 2 и рис. 2 следует, что увеличение основности среды не вызывает заметного изменения предельных адсорбций α- и γ-форм водорода, тогда как для β_2-формы величины a_m изменяются сложным образом, принимая экстремальные значения в области pH от 9 до 11. С ростом pH доля прочносвязанных форм возрастает в 10–15 раз, а поверхностная концентрация молекулярных форм снижается почти на порядок. В кислых растворах на поверхности никелевого катализатора стабилизируются слабосвязанные молекулярные формы, и величины адсорбции форм не превышают 10–15% от общего содержания водорода в катализаторе. Снижение величин общего содержания водорода в скелетном никеле с ростом pH вызвано участием гидроксид-ионов в поверхностных реакциях гетеролитического распада, в частности, их взаимодействием с молекулярными формами водорода. Возрастание $a^m_{H_2}$ при переходе от кислых к нейтральным растворам может быть связано с перестройкой в адсорбционном слое, которая заключается в изменении направления реакций гетеролитического распада с переходом молекулярных ионов $H_2^{\delta+}$ в атомарные и отрицательно заряженные формы адсорбированного водорода.

Совокупность результатов потенциометрического и адсорбционно-калориметрического эксперимента дает возможность найти термодинамические характеристики адсорбции индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью скелетного никеля в водных растворах. Результаты расчетов изменений энергий Гиббса и энтропий адсорбции индивидуальных форм водорода приведены в табл. 3.

На основании результатов проведенных расчетов и данных [10–14] сделан вывод, что изменения энтропий адсорбции индивидуальных форм водорода снижаются при переходе из газовой фазы к растворам, что свидетельствует о влиянии процесса сольватации активных центров поверхности на закономерности адсорбционных взаимодействий. Высокие отрицательные значения изменений энтропий адсорбции атомарных форм водорода, очевидно, связаны со стабилизацией электронной структуры никеля в приповерхностном слое катализатора в ходе адсорбции. Именно стабилизация электронной структуры металла вызывает дополнительное понижение энтропии адсорбционной системы в целом, которое проявляется в отрицательных значениях энтропий адсорбции водорода. Качественным подтверждением данного вывода служит слабая зависимость изменения энтропий адсорбции β_2-формы водорода от pH раствора: для прочносвязанной ионизированной формы стабилизация электронной структуры металла является максимально возможной, и растворитель не оказывает заметного влияния на электронные свойства поверхностного слоя.

Влияние pH раствора на нормальное сродство поверхности пористого никеля к формам адсорбированного водорода, определяемое значениями стандартных энергий Гиббса процессов адсорбции $\Delta_a G^\circ(H_2)$, сводилось к незначительному уменьшению значений с ростом водородного показателя среды.

Таким образом, влияние pH раствора на термодинамические характеристики процессов адсорб-

Таблица 3. Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных в поверхностных слоях скелетного никеля в водных растворах

Н-форма	$-\Delta_a H°(H_2)$, кДж/моль [10–13]	$-\Delta_a G_i°(H_2)$, кДж/моль	$-\Delta_a S°(H_2)$, Дж/(моль K)
	pH 5.5		
α	28.67	14.23	47.66
γ	62.69	20.18	140.30
β_2	137.91	34.77	340.41
	pH 7		
α	27.45	14.38	43.15
γ	62.80	20.61	139.24
β_2	137.81	34.79	340.01
	pH 8		
α	25.20	14.60	34.39
γ	61.50	20.95	133.82
β_2	138.60	34.80	342.58
	pH 9		
α	25.20	14.75	34.48
γ	61.00	21.11	131.66
β_2	138.90	34.83	343.48
	pH 10		
α	26.00	14.79	36.99
γ	60.40	21.21	129.35
β_2	139.20	34.83	344.45
	pH 11		
α	27.70	14.73	42.38
γ	59.90	21.34	127.25
β_2	139.50	34.83	345.42
	pH 12		
α	30.10	14.69	50.85
γ	59.30	21.35	125.25
β_2	139.80	34.84	346.39
	pH 13		
α	33.60	14.84	61.92
γ	75.90	21.20	180.52
β_2	145.00	34.85	363.52
	pH 14		
α	37.60	15.10	74.25
γ	105.20	21.44	276.43
β_2	148.30	34.86	374.40

ции водорода поверхностью скелетного никеля обусловлено изменением долевого распределения индивидуальных форм водорода в результате протекания поверхностных реакций в адсорбционном слое. Увеличение pH вызывает смещение равновесий процессов с участием различных адсорбционных состояний в сторону образования прочносвязанных атомарных форм в результате протекания реакций гетеролитического распада слабосвязанного молекулярно адсорбированного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сокольский Д.В., Танеева Г.В.* / Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971. С. 172.
2. *Ertl G., Kuppers D.* // Z. phys. Chemie. 1971. B. 75. № 10. S. 1115.
3. *Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д.* Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1973. 279 с.
4. *Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д., Попова Н.М.* Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 308 с.
5. *Сокольский Д.В., Дорфман Я.Н.* Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 216 с.
6. *Сокольский Д.В., Сокольская А.М.* Металлы – катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. С. 45, 143.
7. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 6.
8. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 861.
9. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В.* // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново, 2005. С. 57.
10. *Улитин М.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2223.
11. *Улитин М.В.* Термодинамика адсорбции водорода и органических соединений на поверхности дисперсного никеля и никелевых катализаторов в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 1993.
12. *Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Королева Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 915.
13. *Барбов А.В., Улитин М.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2041.
14. *Толмачев А.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 2022.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 960–963

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ГИДРАТАЦИЯ НАТРИЕВОЙ И МЕДНОЙ ФОРМ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ИОНООБМЕННОГО ВОЛОКНА

© 2008 г. А. В. Астапов*, Ю. С. Перегудов*, В. Д. Копылова, И. В. Кузнецова***

**Воронежская государственная технологическая академия*

***Российский университет кооперации, Москва*

E-mail: inorganic_033@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Дериватографическим и изопиестическим методами оценено состояние воды в карбоксилсодержащем ионообменном волокне ВИОН КН-1. Обнаружено наличие воды различной степени связанности, определены числа гидратации волокна, соответствующие каждой ступени удаления воды. Вычислены значения энергии Гиббса гидратации волокна в натриевой и медной формах.

Ионообменные разделения основаны на селективном распределении компонентов между жидкой и твердой фазами. Межфазный перенос растворителя является одним из факторов, определяющих положение ионообменного равновесия на набухающих полимерных материалах. Поэтому весьма актуальной является информация о физико-химическом состоянии воды в ионообменных волокнах, о взаимодействии растворителя с функциональными группами сорбента и противоионами.

Цель данной работы – исследование гидратации карбоксилсодержащего волокна ВИОН КН-1 в натриевой и медной формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и основные характеристики волокнистого ионита ВИОН КН-1, полученного омылением сшитого гидразингидратом полиакрилонитрильного волокна нитрон, описаны в работе [1]. Статическая обменная емкость по HCl – 5.35 ммоль/г. Кондиционирование волокна проводили по стандартным методикам [2], после чего переводили в натриевую и медную формы.

Изотермы сорбции паров воды получали выдерживанием навесок волокна над насыщенными растворами солей с различной упругостью водяного пара до установления равновесия. Сорбцию паров воды проводили при температуре 298 K в диапазоне упругости ее паров (a_w) от 0.111 до 0.980 [2].

Дегидратацию образцов волокон массой 0.1 г, выдержанных при активности паров воды 0.980, проводили на дериватографе системы "Паулик, Паулик и Эрдеи". Эталоном служил Al_2O_3, прокаленный при 1473 K. Методика дериватографических исследований подробно описана в [3]. В результате были получены термоаналитические кривые, характеризующие изменение в ходе опыта массы (кривая ТГ) и температуры (кривая ТА) образца, скорость изменения массы образца (кривая ДТГ), а также разницу температур между образцом и эталоном (кривая ДТА).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Набухание ионообменных материалов в полярных растворителях сопровождается формированием структуры межмолекулярных водородных связей, различающихся по энергии [4]. Наличие матрицы, функциональных групп, противоионов, обладающих различной гидратационной способностью, приводит к кинетической неоднородности растворителя у исследованных образцов волокна.

Количественной мерой поглощения растворителя служат изотермы сорбции паров воды волокном в различных формах (рис. 1) [2]. Данные изотермы имеют S-образную форму, характерную для изотерм, описывающих полимолекулярную адсорбцию, что предполагает различный характер поглощения паров воды на каждом участке. Ход сорбционного процесса, отвечающий подобным кривым, рассмотрен в работах [5, 6]. Вероятно, на первом этапе происходит образование монослоя адсорбированных молекул воды за счет гидратации наиболее активных групп, затем образуются несколько последующих слоев в результате связывания воды менее активными центрами. В конце процесса сорбции водяных паров волокном может иметь место набухание, обусловленное осмотическим поглощением воды [7].

Количество воды, поглощаемое натриевой формой волокна, превышает таковое для медной формы во всем диапазоне активностей водяных паров. Это различие наиболее выражено в области осмотического поглощения воды, что может быть обу-

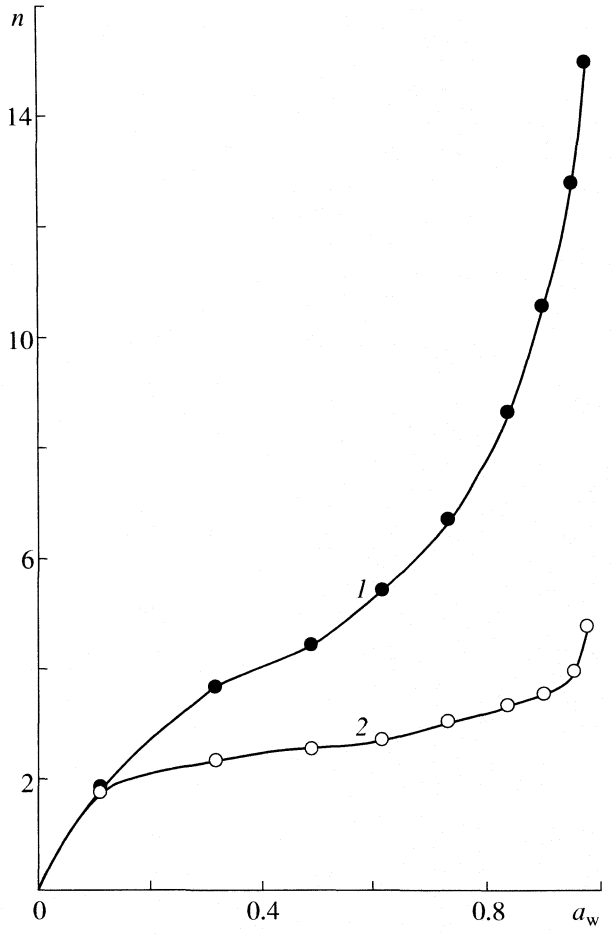


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды волокном ВИОН КН-1 в натриевой (*1*) и медной (*2*) формах (*n*, моль H_2O/моль функциональных групп).

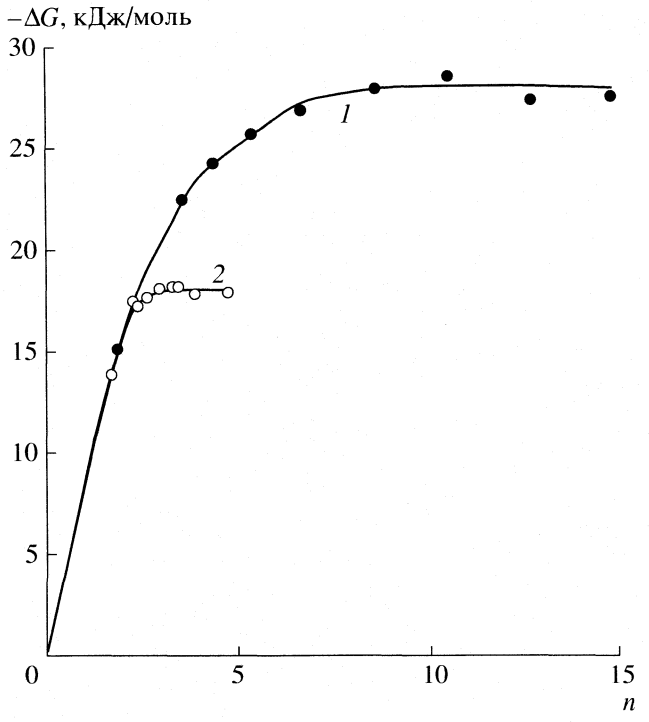


Рис. 2. Значения ΔG гидратации натриевой (*1*) и медной (*2*) форм волокна ВИОН КН-1 при 298 K (*n*, моль H_2O/моль функциональных групп).

словлено максимально возможным содержанием осмотически активных частиц в фазе натриевой формы волокна. Более низкая величина гидратации медной формы ВИОН КН-1 связана, вероятно, с тем, что ионы Cu^{2+} играют роль дополнительного сшивающего агента. Это вызывает помимо дегидратации функциональных групп волокна сжимание полимерной матрицы и вытеснение значительного количества слабосвязанной воды.

На основании полученных изопиестических кривых вычислены значения энергии Гиббса гидратации волокна $\Delta G_{\text{гидр}}$ по формуле [2]:

$$\Delta G_{\text{гидр}} = nRT\ln a_w - RT\int_0^{a_w} n d\ln a_w,$$

где n – количество молей воды на эквивалент фиксированных групп.

Из рис. 2 следует, что наибольшие изменения $\Delta G_{\text{гидр}}$ наблюдаются во всех случаях при сорбции первых двух – трех молей воды, когда взаимодействие вода – активные центры наиболее интенсивно. При дальнейшем поглощении воды волокном величина $\Delta G_{\text{гидр}}$ изменяется незначительно.

На рис. 3, 4 представлены термоаналитические кривые, описывающие процесс дегидратации волокна ВИОН КН-1 в натриевой и медной форме. Для всех исследованных образцов в интервале температур 298–408 K на кривых ДТА наблюдается эндоэффект, сопровождающийся изменением массы на кривых ТГ, что соответствует удалению воды из фазы волокна. Наличие на кривых ДТГ лишь одного минимума свидетельствует о том, что на дегидратацию не накладываются какие-либо другие процессы.

Из кривых ТГ рассчитана степень превращения α (отношение изменения массы на момент времени τ к общему изменению массы в конце процесса). Зависимости степени превращения от температуры образца (определенной по кривым ТА) приведены на рис. 5. Они имеют S-образный вид, что подтверждает сложный характер взаимодействия воды с волокном и предполагает различную скорость выделения воды на разных стадиях дегидратации [3].

Для более четкого определения температурного интервала и количества растворителя, удаляемого с примерно одинаковой скоростью, построены графики зависимостей $-\lg\alpha$ от $1/T$

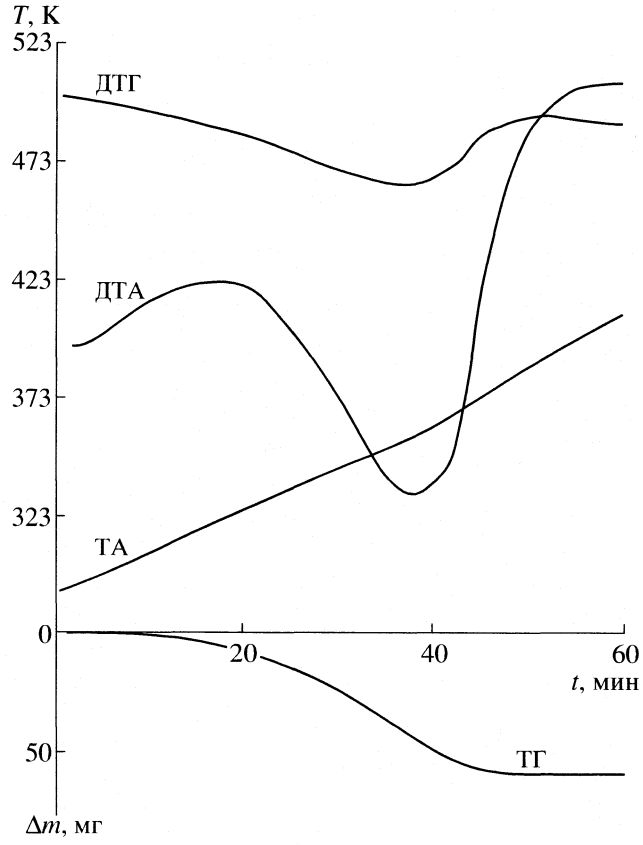


Рис. 3. Термоаналитические кривые дегидратации натриевой формы волокна ВИОН КН-1.

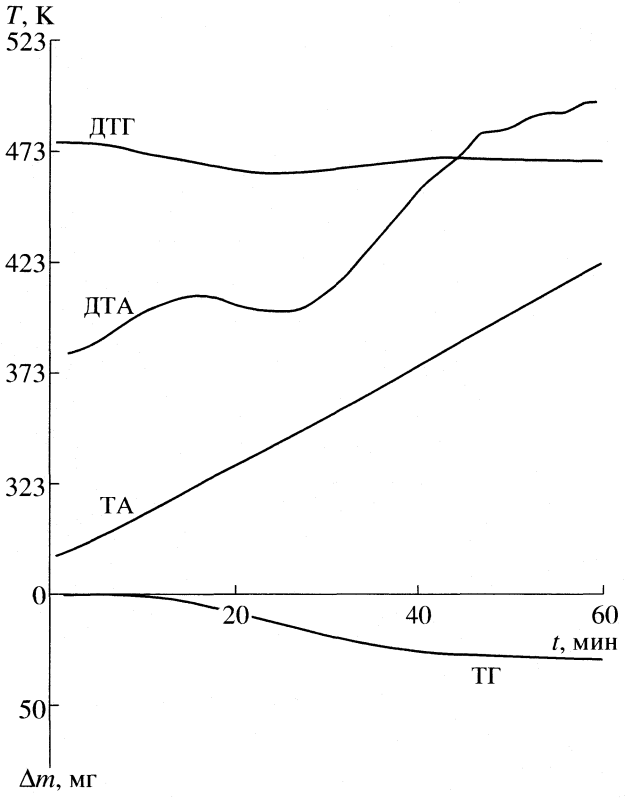


Рис. 4. Термоаналитические кривые дегидратации медной формы волокна ВИОН КН-1.

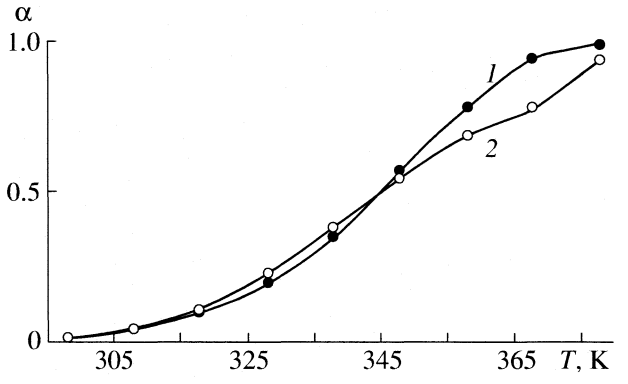


Рис. 5. Зависимости степени превращения от температуры для образцов волокна ВИОН КН-1 в натриевой (*1*) и медной (*2*) формах.

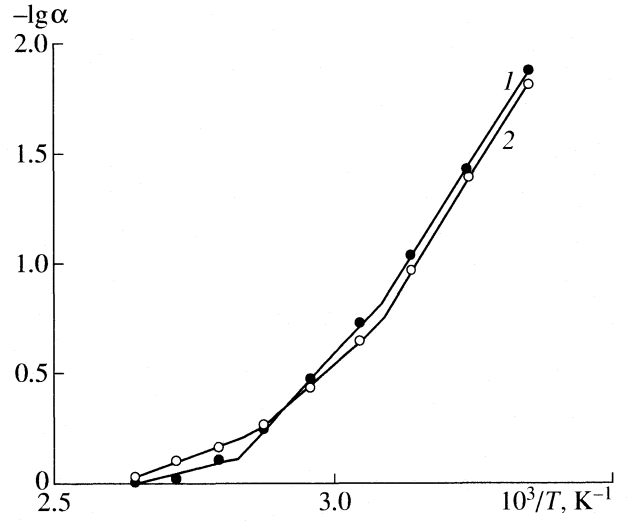


Рис. 6. Зависимости lgα от 1/*T* для образцов волокна ВИОН КН-1 в натриевой (*1*) и медной (*2*) формах.

(рис. 6). Данные зависимости являются ступенчатыми, на них можно выделить три линейных участка. Начальные участки кривых соответствуют выделению молекул растворителя, расположенных в области дальней гидратации и образующих связи по типу диполь-дипольного взаимодействия. Молекулы воды, выделяющиеся на второй ступени, можно отнести к растворителю, образующему ассоциаты и находящемуся вблизи функциональных групп и противоионов. На последней стадии дегидратации выделяются молекулы воды, взаимодействующие с карбоксильными группами волокна и противоионами по ион-дипольному типу [3]. В таблице приведены количественные

Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в волокне ВИОН КН-1 при $a_w = 0.980$ (x – количество воды, моль H_2O/моль функциональных групп)

Ступени дегидратации	ΔT, K	x
	Na^+-форма	
I	303–323	2.1
II	323–354	9.3
III	354–446	3.8
	Cu^{2+}-форма	
I	303–325	1.0
II	325–350	1.9
III	350–428	2.0

характеристики кинетически неравноценных молекул воды медной и натриевой форм волокна ВИОН КН-1 в области предельного набухания (a_w = = 0.980).

Согласно полученным данным, для натриевой формы непосредственно с функциональными группами волокна взаимодействуют 25% всех сорбированных молекул растворителя. Основная масса сорбируемой воды (61%) приходится на молекулы, поглощаемые за счет образования ассоциатов. Для медной формы большая часть молекул растворителя (41%) непосредственно взаимодействует с активными центрами волокна; доля воды, удерживаемая за счет образования ассоциатов, составляет 39%. Следует отметить то, что для ионообменного волокна доля молекул воды, находящихся в области дальней гидратации (14% для натриевой формы и 20% для медной формы), значительно меньше, чем доля прочно- и среднесвязанных молекул, в то время как для зернистых ионитов наибольшее количество сорбируемых молекул воды находится в области дальней гидратации [3, 8]. Такая особенность ВИОН КН-1, вероятно, связана с наличием у зернистых ионитов большого количества пор, за счет которых и поглощается основная масса слабосвязанной воды.

Таким образом, показано, что количество молекул воды, взаимодействующих с активными группами волокна ВИОН КН-1, существенно зависит от его ионной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зверев М.П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.
2. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
3. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 157 с.
4. *Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
5. *Гантман А.И., Бутенко Т.Ю.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 456.
6. *Михеев Ю.А., Заиков Г.Е.* // Рос. хим. журн. 1999. Т. 63. № 2. С. 67.
7. *Гороховатская Н.В., Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д.* // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 4. С. 338.
8. *Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Аврамчук Л.П., Куриленко О.Д.* // Там же. 1968. Т. 34. № 12. С. 1245.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 964–967

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 2008 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: t800_@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2007 г.

Из условия максимального изменения энтропии смеси получено условие для максимальной термодинамической эффективности процесса дистилляции разбавленных растворов в многоступенчатом каскаде. Показано, что этим условиям отвечает максимальная степень разделения компонентов смеси. Выведено термодинамическое уравнение, определяющее связь между убылью энергии Гиббса и приращением ценности смеси при дистилляции разбавленного идеального раствора.

Дистилляцией называется процесс разделения, основанный на использовании различия в составе равновесных жидкой и паровой фаз и включающий в себя частичное испарение разделяемой смеси и последующую конденсацию образующихся паров, осуществляемые однократно или многократно [1, 2]. Дистилляционные методы [1, 2] с успехом используются при концентрировании примесей и при получении веществ высокой степени чистоты. В [3] предложена термодинамическая интерпретация однократной дистилляции для случая разделения эквимолярной бинарной смеси. При глубокой очистке веществ и концентрировании примесей приходится иметь дело с разбавленными растворами [2]. Настоящая работа представляет собой попытку термодинамической интерпретации процесса дистилляции разбавленных идеальных растворов [4].

Изучим подробно однократную дистилляцию на примере разделения бинарной смеси, состоящей из основного компонента А и микропримеси В (см. рисунок, а). В рассматриваемых системах, содержащих A_0 молей одного из разделяемых компонентов и B_0 молей другого ($A_0 \gg B_0$), получают две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов (A_1, B_1 молей – в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой). Известно [2], что использование условий $x_B \ll 1$ и $y_B \ll 1$, где x_B и y_B – концентрации компонента В в фазах при равновесии, и принятие допущения о постоянстве величины коэффициента разделения α для разбавленных растворов существенно упрощает расчеты по оценке глубины очистки веществ [2, 5]. Обратимый акт разделения [1] будем характеризовать параметрами

$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right)\Big/\left(\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0}\right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2} = \frac{x_B/y_B}{(1-x_B)/(1-y_B)} = \frac{x_B}{y_B} = K_B, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha-\beta)/(\alpha-1), \quad B_2/B_0 = (\beta-1)/(\alpha-1),$$

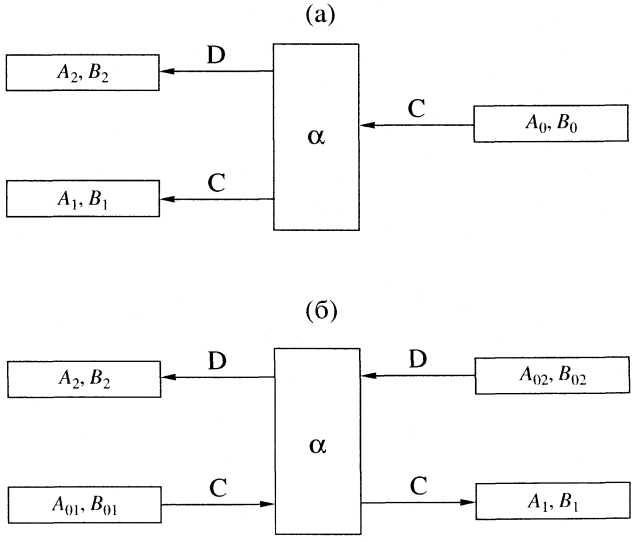
$$B_1/B_2 = (\alpha-\beta)/(\beta-1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha-\beta)/\beta(\alpha-1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1),$$

$$A_1/A_2 = (\alpha-\beta)/(\beta-1)\alpha,$$

$$\Delta P = B_1/B_0 - A_1/A_0 = A_2/A_0 - B_2/B_0 =$$



Ступени дистилляции (ректификации) [1] ($A_0 \gg B_0$, $A_{01} + A_{02} = A_0$, $B_{01} + B_{02} = B_0$, D – пар, C – жидкость). Остальные обозначения: см. текст.

$$= (\alpha - \beta)(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$

где x_B и y_B – концентрации компонента B в жидкой и паровой фазах, β – эффективный коэффициент разделения [6] и ΔP – степень разделения. Оценка степени разделения с помощью ΔP используется, например, в жидкостной экстракции [7]. Для жидкостной экстракции можно установить связь

$$\Re^2/t = \Delta P \ln\alpha/16,$$

где $\Re$ – разрешение пиков распределения в экстракторе Крэга [7], t – число циклов (стадий) разделения.

Для идеальных систем (жидкая фаза – идеальный раствор, а паровая фаза – идеальный газ) имеем [1]

$$y_B = p_B/p = p_B/p_A^0, \quad x_B = p_B/p_B^0,$$

$$\alpha = \alpha_0 = p_A^0/p_B^0,$$

где p_B – парциальное давление компонента B, p_A^0 и p_B^0 – давление насыщенных паров A и B. Отметим, что более общим, чем закон Рауля, является обоснованное в [4, 8] соотношение

$$p_B = x_B p_B^0 \exp\left[\frac{v_{B,ж}^0 (p_A^0 - p_B^0)}{RT}\right],$$

где $v_{B,ж}^0$ – мольный объем чистого жидкого компонента B, R – газовая постоянная и T – абсолютная температура. С учетом этого уравнения для рассматриваемых систем получим

$$\alpha = x_B/y_B = K_B =$$

$$= (p_A^0/p_B^0)\exp[v_{B,ж}^0 (p_B^0 - p_A^0)/RT].$$

Несколько более сложный случай дистилляции и хроматографии с инертным не конденсирующимся газом, не растворимым в жидкой фазе, рассмотрен в [4, 8–10]. В тех случаях, когда величины p_A^0 и p_B^0 значительно отличаются друг от друга, отличие α от p_A^0/p_B^0 может быть заметным [3, 4, 8]. Однако при слабом разделении [11] экспоненциальным множителем можно пренебречь, тогда $\alpha \cong p_A^0/p_B^0$.

Принимая в дальнейшем $\alpha = K_B = p_B^0/p_A^0$, изучим изменение энергии Гиббса при однократной дистилляции идеального разбавленного раствора [4]. Жидкую фазу обозначим буквой C, а паровую – буквой D. Энергия Гиббса следует из уравнения

$$G = B_C \mu_B^C + B_D \mu_B^D + A_C \mu_A^C + A_D \mu_A^D,$$

где количества молей разделяемых компонентов связаны соотношениями

$$B_C + B_D = B_0, \quad A_C + A_D = A_0,$$

а химические потенциалы для идеальных растворов даются уравнениями Гиббса ($A_C \gg B_C$ и $A_D \gg B_D$) [3]

$$\mu_B^C = \mu_B^{0C} + RT\ln(B_C/A_C),$$

$$\mu_A^C = \mu_A^{0C} + RT\ln\left[1\Big/\left(1 + \frac{B_C}{A_C}\right)\right] = \mu_A^{0C} - RTB_C/A_C,$$

$$\mu_B^D = \mu_B^{0D} + RT\ln(B_D/A_D),$$

$$\mu_A^D = \mu_A^{0D} - RTB_D/A_D,$$

В начальном положении (см. рисунок, а)

$$G_H = B_0 \mu_B^C + A_0 \mu_A^C,$$

а в состоянии равновесия жидкость–пар ($B_C = B_1$, $B_D = B_2$, $A_C = A_1$, $A_D = A_2$, $G = G_K$, рисунок)

$$G_K = B_1 \mu_B^C + B_2 \mu_B^D + A_1 \mu_A^C + A_2 \mu_A^D.$$

Изменение энергии Гиббса при переходе системы из исходного состояния в состояние равновесия связано с изменением энтропии смешения ΔS, определяемым [3, 5] из уравнения

$$\Delta S = RB_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right].$$

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении свободной энергии системы вследствие изменения (уменьшения) энтропии смешения разделяемых компонентов [5]. По данным [3] искомое значение убыли энергии Гиббса, непосредственно связанное с изменением энтропии ΔS, следует из уравнения (см. рисунок, б)

$$-\Delta G'' = B_{01}\mu_B^{0C} + B_{02}\mu_B^{0D} + A_{01}\mu_A^{0C} + A_{02}\mu_A^{0D} -$$

$$- B_1\mu_B^{0C} - B_2\mu_B^{0D} - A_1\mu_A^{0C} - A_2\mu_A^{0D} - T\Delta S'' =$$

$$= \Delta n_B(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C}) + \Delta n_A(\mu_A^{0C} - \mu_A^{0D}) - T\Delta S''.$$

Здесь [3]

$$A_{01} + A_{02} = A_0, \quad B_{01} + B_{02} = B_0,$$

$$\frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_{02} + B_{02}} = k_0,$$

$$\frac{B_{01}}{B_0} = \frac{A_{01}}{A_0} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_0 + B_0} = \frac{k_0}{1 + k_0},$$

$$\frac{B_{02}}{B_0} = \frac{A_{02}}{A_0} = \frac{A_{02} + B_{02}}{A_0 + B_0} = \frac{1}{1 + k_0},$$

$$A_{01}/(A_{01}+B_{01}) = A_{02}/(A_{02}+B_{02}) = A_0/(A_0+B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01}+B_{01}) = B_{02}/(A_{02}+B_{02}) = B_0/(A_0+B_0),$$

$$\Delta S'' = R\left[A_1\ln\frac{A_1}{A_1+B_1} + B_1\ln\frac{B_1}{A_1+B_1} + \right.$$

$$+ A_2\ln\frac{A_2}{A_2+B_2} + B_2\ln\frac{B_2}{A_2+B_2} - A_{01}\ln\frac{A_{01}}{A_{01}+B_{01}} -$$

$$\left. - B_{01}\ln\frac{B_{01}}{A_{01}+B_{01}} - A_{02}\ln\frac{A_{02}}{A_{02}+B_{02}} - B_{02}\ln\frac{B_{02}}{A_{02}+B_{02}}\right] =$$

$$= R\left[-B_1 + B_1\ln\frac{B_1}{A_1} - B_2 + B_2\ln\frac{B_2}{A_2} + \right.$$

$$\left. + B_0 - (B_1+B_2)\ln\frac{B_0}{A_0}\right] =$$

$$= RB_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] = \Delta S,$$

$$\mu_B^{0D} = \mu_B^{0D}(T) + RT\ln p = \mu_B^{0D}(T) + RT\ln p_A^0,$$

$$\mu_B^{0C} = \mu_B^{0D}(T) + RT\ln p_B^0,$$

$$\mu_A^{0D} = \mu_A^{0D}(T) + RT\ln p = \mu_A^{0D}(T) + RT\ln p_A^0,$$

$$\mu_A^{0C} = \mu_A^{0D}(T) + RT\ln p_A^0 = \mu_A^{0D},$$

$$\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C} = RT\ln(x_B/y_B) = RT\ln(p/p_B^0) =$$

$$= RT\ln(p_A^0/p_B^0) = RT\ln\alpha = RT\ln K_B,$$

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1} - \frac{k_0}{1+k_0}\right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 =$$

$$= A_0\left(\frac{\alpha\beta-1}{\beta\alpha-1} - \frac{1}{1+k_0}\right) = 0.$$

Из последнего уравнения следует $A_2 = A_{02}, A_1 = A_{01}$ и

$$k_0 = \frac{\alpha-\beta}{\alpha(\beta-1)}.$$

Следовательно

$$\Delta n_B = B_0\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta-1}{\beta} = B_0\Delta P.$$

Рассмотрим вначале уравнение для ΔS. Если $\alpha = 1$, тогда $A_1 = A_{01}$, $B_1 = B_{01}$, $A_2 = A_{02}$, $B_2 = B_{02}$ и

$$\Delta S = RB_0\left[\frac{B_{01}}{B_0}\ln\frac{B_{01}/B_0}{A_{01}/A_0} + \frac{B_{02}}{B_0}\ln\frac{B_{02}/B_0}{A_{02}/A_0}\right] = 0.$$

При $\alpha > 1$ уравнение для ΔS можно представить в следующем виде:

$$\Delta S = RB_0\left[\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\ln\beta + \frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\frac{\beta}{\alpha}\right] =$$

$$= RB_0\left(\ln\beta - \frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha\right) = \Delta S_{см.\beta}.$$

Принимая (при $1 \le \beta \le \alpha$ [6])

$$\ln\beta = \frac{\alpha+\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha,$$

получим

$$\Delta S_{см.\beta} = RB_0\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha = RB_0\Delta P\ln\alpha^{1/2}.$$

Производная $\partial(\Delta S_{см.\beta})/\partial\beta$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому условию отвечают максимальные ΔP и $\Delta S_{см.\beta} = \Delta S_{см.\alpha}$, где

$$\Delta S_{см.\alpha} = RB_0\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Производная $\partial\Delta n_B/\partial\beta$ при приравнивании ее к нулю также приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Заметим, что равенство $\beta = \alpha^{1/2}$ является условием построения идеального (рационального) каскада [1, 2, 5, 6, 11–13], в котором однократный эффект разделения многократно умножается, а объединение фракций, составляющих питание ступеней, не приводит к возрастанию энтропии. Для любой ступени идеального каскада, учитывая данные [3], в общем случае имеем

$$\Delta S_{см.\alpha} = \frac{A_0B_0}{A_0+B_0}R\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} =$$

$$= (A_0+B_0)x_0(1-x_0)R\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

При $B_0 \gg A_0$ соответственно получим

$$\Delta S_{см.\alpha} = A_0R\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Перейдем теперь к определению $\Delta G''$ и связи между термодинамическими величинами и приращением ценности смеси [1]. Отметим, что понятие "ценность смеси" подробно обсуждается в [1, 11] и используется при оценке эффективности различных методов разделения [1, 11, 12]. Принимая во внимание записанные выше уравнения, найдем в соответствии с данными [3]

$$-\Delta G'' = \Delta n_B(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C}) - T\Delta S_{см.\alpha} =$$

$$= 2B_0RT\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} - T\Delta S_{см.\alpha} =$$

$$= B_0RT\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} = 0.5\Delta n_B RT\ln K_B = T\Delta S_{см.\alpha}.$$

Приращение ценности материала при разделении смеси на ступенях (элементах) идеального каскада определяется в [1] из уравнения

$$\Delta U = (A_0 + B_0)\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Известна также формула Пайерлса и Фукса [11], связывающая ΔU с изменением молярной величины – энтропии смешения ΔS_m. Она имеет вид:

$$\Delta U = (A_0 + B_0)\Delta S_m/[Rx_0(1-x_0)].$$

С учетом приведенных уравнений при $A_0 \gg B_0$ ($x_0 \ll 1$) найдем

$$-\Delta G'' = RT\frac{B_0}{A_0}\Delta U = T\Delta S_{см.\alpha}.$$

Эта формула отражает связь между убылью энергии Гиббса $\Delta G''$ [3] и приращением ценности смеси ΔU при дистилляции разбавленного раствора, состоящего из основного компонента А и микропримеси В. Подобную связь можно обосновать, по-видимому, и для ступеней (элементов) кристаллизационного каскада [2, 5, 13].

Таким образом, в рассмотренном случае дистилляции разбавленного идеального раствора приращение ценности перерабатываемого материала, как это следует из полученных термодинамических соотношений, достигается не за счет подвода энергии от внешнего источника [3], а за счет убыли энергии Гиббса [10]. Термодинамический эффект разделения заключается в изменении энтропии смеси [1]. Полученные результаты можно отнести как к единичному разделительному процессу, так и к многократным разделительным процессам [14, 15]. Дистилляционный каскад [1], состоящий из элементов непрерывного разделительного действия [11, 13, 15], по своей форме представляется нам подобным каскаду газовых центрифуг, подробно описанному в [11]. Энергия, необходимая для образования паровой фазы в равновесном однократном процессе, подводится к каждому элементу каскада по схеме непрерывной однократной перегонки [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 435 с.
2. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.
3. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 540.
4. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Изд-во УРСС, 2003. 246 с.
5. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. 545 с.
6. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
7. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
8. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. научно-технич. изд-во химич. литер., 1956. С. 222.
9. *Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 12. С. 2954.
10. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1693.
11. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
12. *Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П.* Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР. 1963. С. 114.
13. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
14. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Методы получения веществ особой чистоты. М.: Знание, 1976. 64 с.
15. *Багатуров С.А.* Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. 439 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 968–974

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 539.543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2008 г. С. Н. Яшкин, О. В. Новоселова, Д. А. Светлов

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

E-mail: physchem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2007 г.

Проанализированы экспериментально определенные термодинамические характеристики адсорбции производных адамантана с различными по числу и химической природе функциональными группами в молекуле на графитированной термической саже в условиях газоадсорбционной хроматографии. В рамках модели двумерного идеального газа рассчитаны теоретические значения энтропии адсорбции, сопоставление которых с соответствующими экспериментальными величинами позволило исследовать ряд особенностей молекулярного строения изученных соединений. В рамках метода структурных фрагментов с использованием сорбционно-структурных корреляций производных адамантана и циклогексана установлено, что адсорбционный потенциал для каркасных молекул адамантана в целом определяет циклогексановый фрагмент с наибольшим числом заместителей, находящийся в непосредственной близости от плоской графитоподобной поверхности адсорбента.

Неослабевающий интерес к химии адамантана и его производных обусловлен рядом причин, относящихся как к теории строения объемных молекул каркасного строения [1, 2], так и широким спектром их практического применения, связанного прежде всего с созданием новых лекарственных препаратов, присадок к смазочным маслам, полимерных композиций, возможностью использования в нанотехнологиях и т.д. [3, 4].

Достигнутые в настоящее время успехи в теории строения химических соединений позволяют выявлять достаточно тонкие внутримолекулярные эффекты, связанные с особенностями распределения электронной плотности в молекуле, и определять суммарный вклад в общую энергию соединения невалентных взаимодействий, обусловленных симметрией соответствующих орбиталей. Примечательно, что развитие представлений о тонкой молекулярной структуре каркасных соединений позволяет с качественно новых позиций рассматривать весь спектр их физико-химических свойств, выявляя при этом новые, ранее незамеченные закономерности. Типичным примером такого рода зависимостей является исследование влияния "эффекта клетки" на хроматографические свойства адамантана и его производных [5, 6]. Не менее интересной представляется решение обратной задачи – анализ особенностей молекулярной структуры посредством изучения некоторых физико-химических свойств, в частности хроматографического поведения. Последнее нашло широкое развитие применительно к адсорбции органических молекул различного строения на поверхности неспецифического однородного адсорбента – графитированной термической саже (ГТС) (метод хроматоскопии) [7]. В этой связи конформационно жесткий адамантан и его производные представляются удобными молекулярными системами для изучения особенностей адсорбции молекул каркасного строения на ГТС, обладающей высокой чувствительностью даже к незначительным особенностям молекулярного строения адсорбатов в газовой фазе [8]. Необходимо отметить, что круг экспериментальных методов исследования строения свободных молекул в газовой фазе достаточно узок (газовая электронография, микроволновая спектроскопия, масс-спектрометрия и некоторые другие), что делает газовую хроматографию в совокупности с расчетными методами в еще большей степени привлекательной в подобных исследованиях с точки зрения относительной простоты выполнения эксперимента и ее аппаратурного решения.

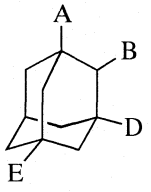
Цель данной работы – подробный анализ экспериментально определенных термодинамических характеристик адсорбции ТХА производных адамантана с различными по числу и химической природе функциональными группами в молекуле на поверхности ГТС в условиях равновесной газоадсорбционной хроматографии, а также изучение возможности применения некоторых известных термодинамических моделей к описанию адсорбции этого класса соединений на плоской однородной поверхности.

Экспериментальные значения термодинамических характеристик адсорбции исследованных в настоящей работе карбоциклических соединений

Адсорбат	ΔT, K	$\ln K_{1,c} = A + B/T$		$K_{1,c}$, см^3/м^2, (T, K)	$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль	$-\Delta(S^\circ_{1,c})^s$, Дж/(моль K)	α_M, Å^3	ω_M, Å^2
		$-A$	B					
I	383–463	11.31	4900	1.31 (423)	40.7	102.3	16.80	46.5
II	383–463	11.41	5400	3.87 (423)	44.9	103.2	18.64	52.0
III	383–463	11.63	5560	4.46 (423)	46.2	105.1	18.64	52.0
IV	423–473	12.02	6038	4.29 (448)	50.2	108.2	20.47	57.5
V	423–473	12.89	6680	7.54 (448)	55.5	115.5	22.31	63.0
VI	393–453	11.13	5096	2.50 (423)	42.4	100.8	17.44	49.2
VII	393–453	10.91	5060	2.86 (423)	42.1	99.0	17.44	49.2
VIII	423–473	11.40	5449	2.14 (448)	45.3	103.1	18.08	–
IX	423–473	11.87	5882	3.53 (448)	48.9	107.0	18.71	–
X	393–453	11.59	5746	7.34 (423)	47.8	104.7	19.43	54.6
XI	393–453	11.68	5778	7.24 (423)	48.0	105.4	19.43	54.6
XII	463–523	12.94	7110	4.39 (493)	59.1	115.9	22.05	–
XIII	473–543	13.48	8070	8.15 (518)	67.1	120.3	24.68	–
XIV	393–453	12.40	5929	7.03 (413)	49.3	111.4	16.89	49.0

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приведены структурные формулы исследованных в работе соединений:



I – A, B, D, E = H;
II – A = CH_3, B, D, E = H;
III – B = CH_3, A, D, E = H;
IV – A, D = CH_3, B, E = H;
V – A, D, E = CH_3, B = H;
VI – A = OH, B, D, E = H;
VII – B = OH, A, D, E = H;
VIII – A, D = OH, B, E = H;
IX – A, D, E = OH, B = H;
X – A = Br, B, D, E = H;
XI – B = Br, A, D, E = H;
XII – A, D = Br, B, E = H;
XIII – A, D, E = Br, B = H;
XIV – B = O, A, D, E = H.

ТХА были экспериментально определены в условиях газовой хроматографии на хроматографе "Цвет-100" в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. Методика и условия проведения хроматографического эксперимента подробно описаны в литературе [7, 9]. Экспериментальные значения $V_{A,1} \equiv K_{1,c}$ (основной постулат равновесной хроматографии) рассчитывали по формуле:

$$V_{A,1} = \frac{(t_R - t_M) j F_{p_i, T_a} T_c}{m_A S_{N_2} T_a}, \qquad (1)$$

где t_R – время удерживания адсорбата (мин), t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (мин), j – поправка на сжимаемость газа-носителя, p_i – давление газа-носителя на входе в колонку (атм.), p_a – атмосферное давление (атм.), T_a – комнатная температура (K), T_c – температура колонки (K), F_{p_i, T_a} – объемная скорость газа-носителя при давлении p_i и температуре T_a (см^3/мин), S_{N_2} – величина удельной поверхности адсорбента, измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 K (м^2/г), m_A – масса адсорбента в колонке (г).

Значения мольных дифференциальных теплот ($\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль) и энтропий ($\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$, Дж/(моль K)) адсорбции определяли с помощью простой линейной зависимости $\ln K_{1,c} = f(1/T)$, полагая величины $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ независимыми от T в пределах рассмотренного в работе температурного интервала:

$$\ln K_{1,c} = \frac{\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s + R}{R} + \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} \approx A + \frac{B}{T}. \qquad (2)$$

Погрешность экспериментального определения констант Генри ($K_{1,c}$) составляла не более 3.5%, а для величин $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ соответственно ±1 кДж/моль и ±4.5 Дж/(моль K). Полученные

значения ТХА для исследованных в работе соединений приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработка экспериментальных данных ГАХ в области, близкой к нулевому заполнению поверхности, позволяет рассчитать константу адсорбционного равновесия в системе свободная молекула (газовая фаза) ⟷ адсорбированная молекула (адсорбированное состояние) $K_{1,c}$ (константа Генри), начальную ("область Генри") изостерическую теплоту $q_{st,1}$ или начальную дифференциальную теплоту $\bar{q}_{dif,1}$ ($\bar{q}_{dif,1} = q_{st,1} - RT$), а также стандартную дифференциальную энтропию адсорбции $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ [10, 11]. Несмотря на то что указанные выше термодинамические характеристики содержат лишь ограниченную информацию об адсорбционной системе, с их помощью можно провести достаточно подробное исследование адсорбционного пространства. Так, в частности, можно определить тип и энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент, оценить, соответствует ли реальное состояние вещества на поверхности данного адсорбента модели идеального двумерного газа, в рамках которой в большинстве случаев оказывается возможным описать адсорбцию относительно простых по строению молекул органических соединений на поверхности ГТС, а также рассчитать вклады различных функциональных групп в суммарную энергию взаимодействия молекул с общим структурным фрагментом с поверхностью адсорбента.

Выполненный в работе анализ зависимостей $\ln K_{1,c}$ для некоторых исследованных в работе производных адамантана от обратной температуры обнаружил их линейный характер, что свидетельствует о корректности использования простого аппроксимирующего выражения (2) для расчета величин $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$. Другими словами, в рассмотренном в работе интервале температур можно не учитывать зависимость величин $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ от температуры, т.е. пренебречь разницей между теплоемкостью адсорбата в адсорбированном на ГТС состоянии ($(\bar{C}_1)^s$) и теплоемкостью свободных молекул адсорбата в газовой фазе ($\tilde{C}_{g,p}$): $\Delta(\bar{C}_{1,p})^s = (\bar{C}_{1,p})^s - \tilde{C}_{g,p} \approx 0$. Последнее обстоятельство может служить одним из критериев того, насколько близко состояние реальной адсорбционной фазы к состоянию идеального двумерного газа, поскольку локализация адсорбции на поверхности всегда приводит к увеличению значений $\Delta(\bar{C}_{1,p})^s$ [12]. Все это свидетельствует о корректности использованного выражения (2), что в первом приближении позволяет высказать предположение о нелокализованном характере адсорбции адамантилсодержащих соединений на ГТС и применить для описания их ТХА на этом адсорбенте модель двумерного идеального газа, характеризующегося потерей лишь одной степени поступательного движения при переходе объемных молекул производных адамантана из газовой фазы в адсорбированное на поверхность ГТС состояние.

В таблице представлены экспериментально определенные значения основных ТХА молекул адамантана и его метил-, гидрокси-, бром- и кетопроизводных на поверхности ГТС. Из приведенных данных следует вывод о достаточно высокой селективности ГТС к производным адамантана, отличающимся природой и положением функциональной группы в каркасе. Так, в случае монопроизводных, величины вкладов в значения $K_{1,c}$ для OH-, CH_3- и Br-групп в адамантановом ядре заметно различаются, что указывает на возможность их полного разделения при совместном элюировании из сложных синтетических смесей на относительно коротких колонках с ГТС. Порядок выхода рассмотренных производных соответствует увеличению поляризуемости их молекул (таблица), что, очевидно, свидетельствует о доминирующем вкладе сил дисперсионного характера при контакте различных по полярности молекул адсорбатов с поверхностью ГТС [13].

В пользу данного предположения, в частности, свидетельствует тот факт, что в ряду рассмотренных производных адамантана не наблюдается характерная для специфических межмолекулярных взаимодействий корреляция параметров удерживания с величинами дипольных моментов молекул. Окончательный вывод о преимущественно дисперсионном характере взаимодействий молекул адсорбата с поверхностью ГТС можно сделать из корреляции величин теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) с молекулярной поляризуемостью α_M (рис. 1а). Способность различных функциональных групп вступать в неспецифические взаимодействия с поверхностью ГТС может быть оценена посредством величин $\delta(\bar{q}_{dif,1})$, равных разнице между экспериментальными значениями $\bar{q}_{dif,1}$ для молекул производных адамантана и незамещенной молекулой адамантана. Величины $\delta(\bar{q}_{dif,1})$ изменяются в следующей последовательности: OH–(1.7) < CH_3–(4.2) < Br–(7.1) для 1-производных и OH–(1.4) < CH_3–(5.5) < Br–(7.3) для 2-производных. Отметим, что разница в значениях $\delta(\bar{q}_{dif,1})$ для соответствующих изомеров положения сопоставима с погрешностью газохроматографического определения $\bar{q}_{dif,1}$. Последнее, в частности, указывает на тот факт, что описанный ранее "эффект клетки" в производных адамантана нельзя

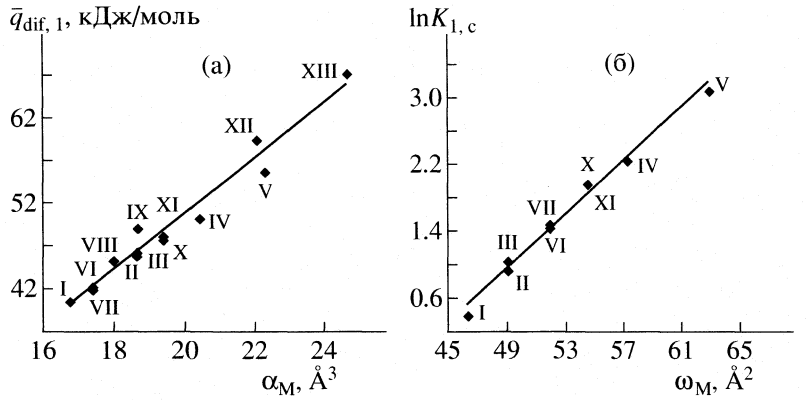


Рис. 1. Зависимости экспериментальных величин $\bar{q}_{dif,1}$ от молекулярной поляризуемости адсорбатов α_M (а) и значений $\ln K_{1,c}$ от величин молекулярных площадок в плотном монослое на поверхности ГТС ω_M (б).

количественно оценить путем непосредственного сравнения величин $\bar{q}_{dif,1}$ для соответствующих 1- и 2-производных. Вместе с тем, влияние "эффекта клетки" отчетливо проявляется при сопоставлении величин $K_{1,c}$ и интерпретации направления фрагментации молекулярных ионов в соответствующих масс-спектрах, что позволяет правильно объяснить порядок элюирования изомеров положения из колонки с ГТС [14].

Не меньший интерес представляет исследование адсорбционного потенциала различных функциональных групп при взаимодействии с базисной гранью графита. Анализ полученных экспериментальных величин $K_{1,c}$ позволяет однозначно расположить производные адамантана с равным числом функциональных групп в каркасе (моно-, ди- и три-) в следующем порядке элюирования из колонки с ГТС: OH– < CH_3– < Br–, что хорошо согласуется с данными по поляризуемости рассмотренных фрагментов: $\alpha_{OH^-}(1.09\times10^{-30}\ м^3) < \alpha_{CH_3^-}(2.26\times10^{-30}\ м^3) < \alpha_{Br^-}(2.75\times10^{-30}\ м^3)$. Полученные результаты еще раз подтверждают высказанное предположение о преимущественно дисперсионном характере межмолекулярных взаимодействий молекул разных классов органических соединений (углеводороды, галоген- и гидроксипроизводные) с поверхностью ГТС. При переходе от моно- к соответствующим ди- и трипроизводным адамантана наблюдается монотонное возрастание ТХА (таблица).

Аддитивный характер величин $\delta\ln K_{1,c}(X)$ и $\delta\bar{q}_{dif,1}(X)$ позволяет сделать вывод о том, что в случае высокосимметричных каркасных производных адамантана, в состоянии адсорбционного равновесия наиболее энергетически выгодно такое расположение молекулы на плоской грани ГТС, которому соответствует максимальная площадь контакта с поверхностью адсорбента, и обеспечивающее равный вклад заместителей в общую энергию взаимодействия с адсорбентом. Другими словами, контакт молекул производных адамантана с поверхностью ГТС осуществляется посредством того циклогексанового кольца, которое содержит максимальное количество заместителей. В пользу данного предположения свидетельствует хорошая корреляция между величинами молекулярной площадки ω_M (рис. 1б), рассчитанными для соответствующих изоструктурных производных циклогексана, и значениями $\ln K_{1,c}$ для исследованных в работе производных адамантана.

Особый интерес представляет рассмотрение величин $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$, анализ которых непосредственно указывает на подвижность адсорбированных молекул при контакте с поверхностью адсорбента [11]. Последнее определяет характер адсорбции (локализованный или нелокализованный) и несет дополнительную информацию о геометрии адсорбционного пространства, а также позволяет сделать вывод о применимости модели двумерного газа для описания рассмотренных карбоциклических молекул в адсорбированном состоянии. В рамках данной модели значения $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ (теор.) могут быть рассчитаны по следующей формуле [15]:

$$\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s(\text{теор.}) = R\ln(M\bar{T})^{0.5} + 56.95 + R, \qquad (3)$$

где M – молекулярная масса адсорбата (г/моль), $\bar{T}$ – средняя температура исследованного интервала (K), R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль K).

Ниже сопоставлены экспериментально определенные и теоретически рассчитанные по формуле (3) значения $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$.

Адсорбат	I	II	IV	V	VI	VIII	X	XII	XIII
$\Delta(S^{\circ}_{1,c})^s$ (теор.)	–110.8	–111.2	–111.8	–112.2	–111.3	–111.9	–112.7	–114.7	–115.9
$\Delta(S^{\circ}_{1,c})^s$ (эксп.)	–102.3	–103.2	–108.2	–115.5	–100.8	–103.1	–104.7	–115.9	–120.3

Значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ (теор.) по абсолютной величине для большинства исследованных производных адамантана заметно больше, чем экспериментальные значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$. Отсюда можно сделать вывод о том, что принятая в [15] модель (полная потеря при адсорбции одной поступательной степени свободы при переходе молекулы адсорбата из газовой фазы в адсорбированное на ГТС состояние) является слишком "жесткой", а в действительности сохраняется низкочастотное колебание центра масс молекулы, перпендикулярное поверхности адсорбента. Отметим, что вклад таких колебаний в единицах $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ в случае адамантана и его монопроизводных в среднем составляет 8.5 э.е. Это согласуется с неплоской конфигурацией производных адамантана в адсорбированном состоянии по причине конформационной жесткости углеродного адамантанового фрагмента, в результате чего в непосредственном контакте с поверхностью ГТС могут находиться не все атомы, входящие в молекулу адсорбата. В случае дизамещенных адамантана величины $\delta(\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s)(\delta(\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s = \Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ (теор.) $- \Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ (эксп.)) постепенно уменьшаются, а в случае тризамещенных производных значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ (теор.) вообще оказываются меньше (по абсолютному значению) соответствующих экспериментальных величин $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ (эксп.), что может свидетельствовать о фактическом сдвиге центра масс адсорбированной молекулы в сторону наиболее замещенного циклогексанового кольца в каркасе адамантана, которое и находится в непосредственном контакте с поверхностью адсорбента. Другими словами, смещение центра масс "делает" каркасную молекулу формально более плоской, что, разумеется, никак не связано с искажением истинной геометрии адамантанового фрагмента, которая не может измениться под влиянием поля адсорбционных сил ГТС, а лишь соответствует смещению центра масс молекулы к поверхности ГТС (рис. 2).

Таким образом, в конформационно жесткой адамантановой системе интенсивность низкочастотных колебаний относительно поверхности определяется исключительно колебаниями центра масс молекулы и поверхностной ориентацией того структурного фрагмента молекулы, который находится в непосредственном контакте с поверхностью ГТС (содержит максимальное количество заместителей). Отсюда также следует, что вкладом в интенсивность низкочастотных колебаний удаленных от поверхности звеньев каркаса ("надстройка" в адамантановом каркасе – $CH(CH_2–)_3$-группа) можно пренебречь. В пользу этого свидетельствует и уже описанная выше корреляция значений $\ln K_{1,c}$ в ряду производных адамантана с площадью молекулярной площадки для соответствующих изоструктурных производных циклогексана.

На рис. 3 сопоставлены графики зависимостей величин $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ от $\ln M$ для некоторых предельных углеводородов, хлорзамещенных производных этана, а также исследованных в настоящей работе производных адамантана. Из рис. 3а видно, что в зависимости от размера и геометрии адсорбирующихся молекул наблюдаются различные по виду зависимости $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s = f(\ln M)$, а также заметные отклонения экспериментально полученных значений $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^s$ от теоретически рассчитанных по формуле (3). Вероятно, причины наблюдаемых от-

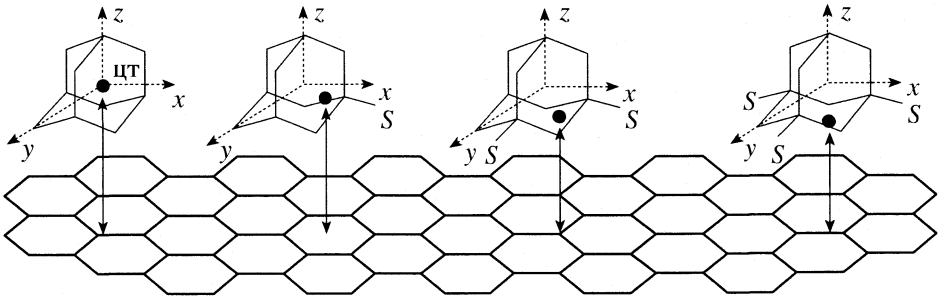


Рис. 2. Смещение центра масс в молекулах замещенных производных адамантана относительно поверхности при увеличении числа заместителей в узловых положениях.

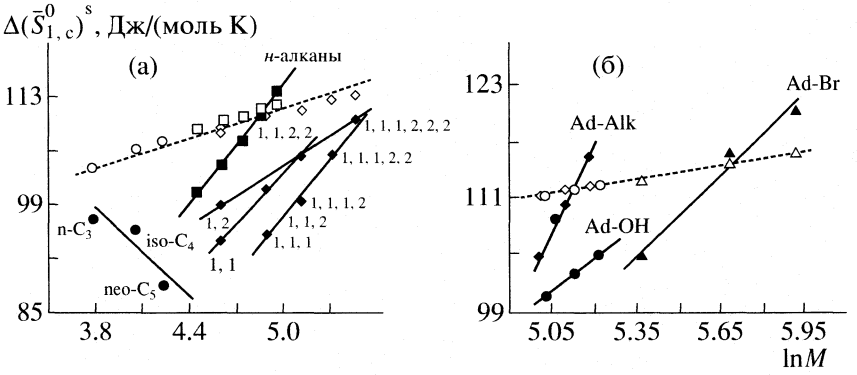


Рис. 3. Зависимости экспериментальных (темные обозначения) и теоретически рассчитанных по формуле (3) (светлые обозначения) величин $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ для некоторых структурных аналогов предельных углеводородов и их хлорпроизводных [13] (а) и исследованных в работе производных адамантана (б).

клонений связаны с некоторым "упрощением" модели двумерного идеального газа при оценке числа теряемых при адсорбции молекулами степеней свободы (в частности, вращательные и колебательные составляющие теплового движения), что непосредственно определяется симметрией адсорбирующихся молекул [16, 17]. Последнее (симметрия молекул), очень важное обстоятельство, как правило, игнорируется при рассмотрении модели двумерного идеального газа, в которой влияние поля адсорбционных сил связывают исключительно лишь с потерей одной поступательной составляющей теплового движения молекулы, несмотря на очевидное влияние межмолекулярного потенциала поверхности и на другие формы движения.

Косвенно, предположение о связи $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ с симметрией молекулы подтверждают полученные в данной работе хорошие корреляции в рамках групп структурных аналогов, принцип формирования которых также включает закономерности в изменении симметрии молекул. Аналогичные корреляции $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ от $\ln M$ обнаружены и для исследованных в работе производных адамантана (рис. 3б), что еще раз подтверждает необходимость дальнейшего развития и усовершенствования теории адсорбции на плоских однородных поверхностях, в частности тех ее разделов, которые касаются геометрии адсорбционного пространства и подвижности адсорбированных молекул.

Изомеры положения (1- и 2-производные адамантана) характеризуются близкими значениями ТХА (различия, например, в соответствующих величинах $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ сопоставимы с погрешностью их газохроматографического определения). Вместе с тем, несмотря на близкие значения $K_{1,c}$ для 1- и 2-изомеров с помощью использованных в работе колонок с ГТС удается достичь их удовлетворительного разделения. Отметим, что в ряду производных с электронодонорными группами (CH_3- и OH-) первым элюируется 1-изомер, а при переходе к производным с электроноакцепторной группой (например, Br^-) порядок элюирования изомеров положения меняется. По-видимому, обращение порядка элюирования 1- и 2-изомеров в рассмотренном ряду производных вызвано различным влиянием OH-, CH_3-групп, с одной стороны, и Br-групп, с другой – на распределение электронной плотности в адамантановом фрагменте, о чем также свидетельствуют данные по величинам дипольных моментов для соответствующих молекул [3]. Поскольку влиянием геометрического фактора наблюдаемое обращение порядка выхода объяснить нельзя, удобно воспользоваться уже описанным нами ранее "эффектом клетки" (явление сверхсопряжения по σ-связям внутри углеродного каркаса) [18]. Примечательно, что данная закономерность объясняется с позиций "эффекта клетки" в величинах $K_{1,c}$ (величины, пропорциональные временам выхода адсорбатов из хроматографической колонки (1)), являющихся экспериментально определяемой ТХА, а уже упомянутое ограничение в оценке этого внутримолекулярного эффекта в величинах $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ скорее всего связано с некоторым усреднением при расчете этих параметров из апроксимирующего линейного уравнения $\ln K_{1,c} = f(1/T)$. В дальнейшем указанные особенности молекулярной структуры адамантанового фрагмента могут быть успешно использованы для проведения сопоставимых с экспериментом молекулярно-статистических расчетов ТХА производных адамантана.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе результаты представляют несомненный практический интерес при решении проблемы идентификации близких по структуре изомеров ряда адамантана в сложных по составу синтетических и природных (например, нефть)

смесях, а также в расширении области применения колонок с ГТС в практике рутинных аналитических измерений. Кроме того, подробный анализ ТХА на базисной грани графита свидетельствует о больших возможностях ГАХ, в частности на ГТС, в исследовании строения и термодинамики указанных соединений в газовой фазе, сведений о которых в научной литературе крайне мало.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смит В., Бочков А., Кейпл Р.* Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001. 573 с.
2. *Olah G.A.* // J. Amer. Chem. 1985. V. 107. № 9. P. 2764.
3. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
4. *Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А.* Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. 320 с.
5. *Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1654.
6. *Яшкин С.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 5. С. 787.
7. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
8. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 788.
9. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
10. *Лопаткин А.А.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 85.
11. *Лопаткин А.А.* // Там же. 1998. Т. 42. № 3. С. 91.
12. *Яшкин С.Н., Шустер Р.Х.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 11. С. 2233.
13. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
14. *Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 938.
15. *Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.
16. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 432 с.
17. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Кузьменко И.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 10. С. 139.
18. *Яшкин С.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2000. 190 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 975–979

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.122:536.123:546.654'73'56'21

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В КОБАЛЬТИТЕ ЛАНТАНА $LaCoO_{3-\delta}$

© 2008 г. Д. С. Цветков, А. И. Вылков, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: Dmitrii. Tsvetkov@usu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Поляризационным методом определены коэффициент химической диффузии кислородных вакансий и кислород-ионная проводимость в кобальтите лантата $LaCoO_3$ как функции парциального давления кислорода (атм) и температуры (K) в интервалах $-4 \le \lg p_{O_2} \le 0$ и $1173 \le T \le 1323$ соответственно. Вычислены значения подвижностей кислородных вакансий (см^2/(В с)), которые в исследованном интервале температур лежат в диапазоне значений $1.8 \times 10^{-5} \le v_{V_O} \le 3.4 \times 10^{-5}$. Рассчитаны числа переноса вакансий кислорода, которые меняются в зависимости от парциального давления кислорода в интервале $5 \times 10^{-7} \le t_O \le 1 \times 10^{-5}$. Определена энергия активации самодиффузии кислородных вакансий $E_a = 104 \pm 10$ кДж/моль (1.1 ± 0.1 эВ).

Частично замещенные кобальтиты лантана $\{La_{1-x}Me_x\}[Co_{1-y}M_y]O_{3-\delta}$ (где Me – щелочно-земельный, M – 3*d*-металлы) со структурой перовскита благодаря уникальным электромагнитным свойствам находят широкое применение в качестве материалов катодов топливных элементов, датчиков содержания кислорода, кислородных керамических мембран и катализаторов дожигания отходящих и выхлопных газов [1–5].

Базовым оксидом этой группы материалов является кобальтит лантана $LaCoO_{3-\delta}$, свойства которого изменяются в широких пределах путем целенаправленного допирования по подрешетке лантана и/или подрешетке кобальта [5–8]. Несмотря на то что недопированный кобальтит лантана $LaCoO_{3-\delta}$ находится в фокусе внимания исследователей уже около сорока лет, он до сих пор является объектом споров и противоречий. Особенно это касается взаимосвязи его дефектной структуры с природой электро- и массопереноса. В наших предыдущих работах [5, 9, 10] рассмотрен ряд вопросов, связанных с этой проблемой. В частности, на основе p_{O_2}–T–δ-диаграммы состояния $LaCoO_{3-\delta}$ проведен количественный анализ его дефектной структуры [10]. Вычислены константы равновесия образования вакансий кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$ и электронных дефектов. На этой основе определены зависимости концентраций заряженных дефектов

$$[i] = f_i(T, p_{O_2}) \quad \text{и} \quad [i] = f'_i(T, \delta), \qquad (1)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода, T – температура. В работе [9] на основе анализа электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (Q) с использованием полученных зависимостей (1) показано, что перенос заряда в кобальтите лантана $LaCoO_{3-\delta}$ осуществляется локализованными электронными дефектами – поляронами малого радиуса $Co_{Co}^{\bullet}$ и Co_{Co}'. Вычислены конфигурационные энтропии переноса и значения подвижностей поляронов [9].

На фоне высокой дырочно-электронной проводимости в кобальтите лантана при наличии градиента химического потенциала кислорода осуществляется вакансионный перенос кислорода, который является важнейшим целевым свойством материалов датчиков кислорода и кислородных керамических мембран. Однако сведения о природе и количественных характеристиках кислород-ионного переноса в базовом кобальтите лантана $LaCoO_{3-\delta}$ в литературе весьма ограничены и, зачастую, противоречивы. Химическая диффузия кислорода в $LaCoO_{3-\delta}$ измерена на монокристаллических образцах методами термогравиметрии [11] и изотопного обмена [12]. Однако в этих работах не изучена зависимость диффузии кислорода от его парциального давления в газовой фазе. Ионная проводимость $LaCoO_{3-\delta}$ измерена в [13, 14], однако полученные результаты не согласуются между собой, несмотря на то что для измерений использовали одну и ту же методику – измерение кислородной проницаемости мембраны из $LaCoO_{3-\delta}$.

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих исследований [5, 9, 10] и направ-

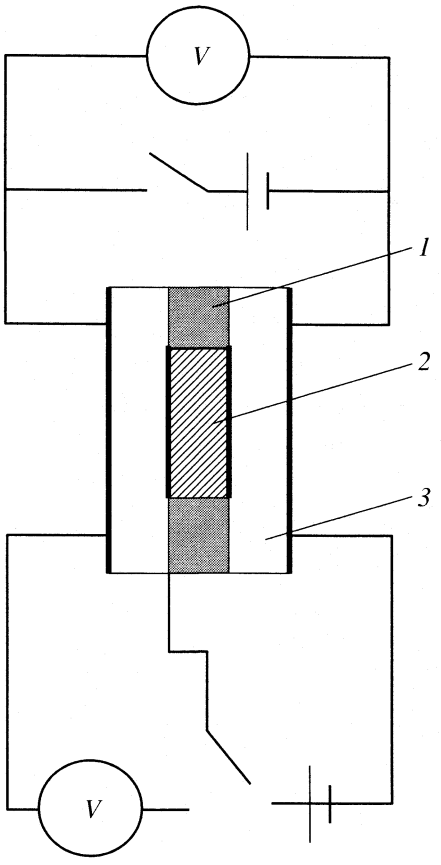


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: *1* – высокотемпературное стекло, *2* – образец, *3* – электрод из стабилизированного оксида циркония.

лена на анализ кислородно-ионного переноса в базовом недопированном кобальтите лантана $LaCoO_{3-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазный порошок $LaCoO_{3-\delta}$ получен методом полимерносолевых композиций по методике, описанной в работе [15]. Методом РФА доказана однофазность полученных образцов. Образец для исследования в форме таблетки диаметром 6 мм и толщиной 0.915 мм получен прессованием при давлении 60–70 кгс/см^2 и спечен при 1773 K на воздухе в течение суток. Плотность керамического образца составила 95% от теоретической.

Сложность определения кислород-ионной проводимости кобальтита лантана заключается в том, что ее величина пренебрежимо мала по сравнению с высокой электронной проводимостью. Поэтому многие электрохимические методы, традиционно используемые для измерения чисел переноса ионов, например, такой как метод ЭДС концентрационных кислородных цепей, не могут быть применены. Применение метода измерения ионной проводимости с блокирующими электродами ограничено тем, что $LaCoO_{3-\delta}$ взаимодействует с материалом блокирующих электродов [16], в качестве которого чаще всего используется стабилизированный оксид циркония. Поэтому для измерения коэффициента химической диффузии и ионной электропроводности $LaCoO_{3-\delta}$ в настоящей работе выбран модифицированный поляризационный метод [17], позволяющий исключить взаимодействие оксида циркония и исследуемого образца.

Схема измерительной ячейки, использованной в настоящей работе, приведена на рис. 1. Таблетка $LaCoO_{3-\delta}$ зажимается между двумя электродами из стабилизированного оксида циркония, на обе поверхности которых нанесены слои пористой платины. Слои платины многофункциональны. Внутренние предотвращают взаимодействие между оксидом циркония и образцом $LaCoO_{3-\delta}$; служат электродами кислородного датчика для измерения парциального давления кислорода внутри ячейки; являются электродами кислородного насоса для изменения p_{O_2} внутри ячейки. Внешние слои Pt играют роль токоподводов для поляризации ячейки, а при измерении парциального давления кислорода являются электродами сравнения. Боковые поверхности образца и электродов загерметизированы высокотемпературным стеклом во избежание переноса кислорода через газовую фазу.

Расчет параметров переноса кислородных вакансий через образец основан на измерении либо временной зависимости напряжения ячейки

$$O_2, Pt|ZrO_2(Y_2O_3)|Pt|\text{исследуемый оксид}|Pt|ZrO_2(Y_2O_3)|Pt, O_2 \qquad (2)$$

при поляризации ее постоянным током, либо спада поляризации при отключении поляризующего тока. Решение уравнения второго закона диффузии Фика с соответствующими граничными условиями и применение термодинамических соотношений между ЭДС и химическим потенциалом кислорода, при условии малого отклонения системы от состояния равновесия, позволяет получить следующие зависимости напряжения поляризации и деполяризации ячейки (2) от времени [17–20]:

$$U_p(t) = -\frac{jL}{\sigma_i} + \frac{jLt_e}{\sigma_i}\left(\frac{8}{\pi^2}\exp(-t/\tau)\right), \qquad (3)$$

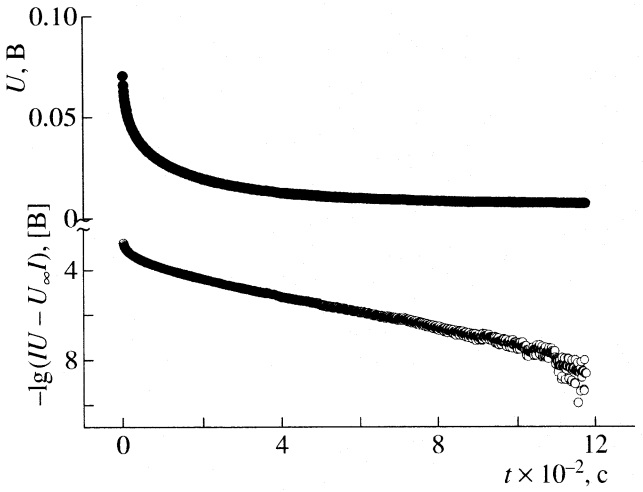


Рис. 2. Типичная зависимость напряжения деполяризации измерительной ячейки от времени.

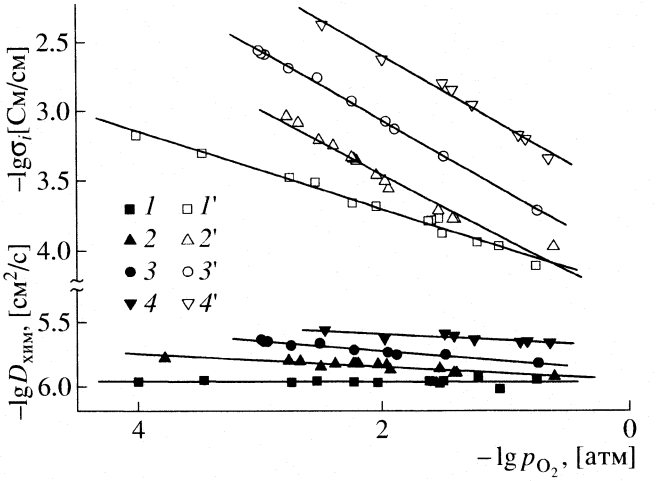


Рис. 3. Изотермические зависимости коэффициента химической диффузии кислородных вакансий и кислород-ионной проводимости $LaCoO_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при T = 1173 (*1*, *1'*), 1223 (*2*, *2'*), 1273 (*3*, *3'*), 1323 K (*4*, *4'*).

$$U_d(t) = -\frac{jLt_e}{\sigma_i}\left(\frac{8}{\pi^2}\exp(-t/\tau)\right), \qquad (4)$$

где U_p и U_d – напряжения поляризации и деполяризации соответственно, j – плотность тока, L – толщина образца, σ_i – кислородно-ионная электропроводность, t_e – число переноса электронов, τ – время релаксации образца, определяемое как $\tau = L^2/\pi^2\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}}$, где $\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}}$ – коэффициент химической диффузии кислородных вакансий. Видно, что построение зависимости $\ln|U_d(t) - U_d(t=\infty)|$ от t дает прямую линию с тангенсом угла наклона $k = -1/\tau = -\pi^2\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}}/L^2$, отсекающую на оси ординат отрезок

$$A = \ln\left(\frac{8jLt_e}{\pi^2\sigma_i}\right).$$

Из величин A и k можно рассчитать коэффициент химической диффузии вакансий кислорода и кислород-ионную электропроводность соответственно.

В настоящей работе ячейку (2) поляризовали постоянным током плотностью 0.1–0.3 мА/см^2, так что падение напряжения на ячейке не превышало 10–100 мВ, в противном случае в образце возникает слишком большой градиент кислородной нестехиометрии и соотношения (3) и (4) не выполняются. Напряжение деполяризации измеряли вольтметром Agilent 34401A, сопряженным с компьютером. Регулирование температуры с точностью ±0.5 K и измерение парциального давления кислорода выполняли при помощи универсального регулятора температуры и парциального давления кислорода Zirconia 318.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 в качестве примера приведена типичная зависимость напряжения деполяризации ячейки (2) от времени при T = 1273 K и $\lg p_{O_2} = -1$ (где p_{O_2}, атм) в координатах U–t и $\ln|U(t) - U(t=\infty)| = f(t)$. Видно, что, начиная с определенного момента времени, зависимость $\ln|U(t) - U(t=\infty)| = f(t)$ очень хорошо описывается уравнением прямой. По тангенсу угла наклона прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, вычислены коэффициент химической диффузии кислорода ($\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}}$) и кислород-ионная проводимость (σ_i) соответственно. На рис. 3 представлены полученные изотермические зависимости $\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}}$ и σ_i от парциального давления кислорода. Как видно, ионная проводимость более чувствительна к изменению давления, чем коэффициент химической диффузии вакансий кислорода. Этот факт можно объяснить следующим образом. Согласно классическим представлениям [18, 20], кислород-ионная проводимость по вакансиям прямо пропорциональна концентрации кислородных вакансий

$$\sigma_i = z_i e v_i c_i = 2e v_O \frac{n[V_O^{\cdot\cdot}]}{V_n}, \qquad (5)$$

где 2 и v_0 – соответственно заряд и подвижность ионов кислорода; $[V_O^{\cdot\cdot}] = \delta$ – грамм-атомная концентрация кислородных вакансий; V_n и n – объем элементарной кристаллической ячейки $LaCoO_{3-\delta}$ в гексагональной установке ($V_n = 336.03 \times 10^{-24}$ см^3)

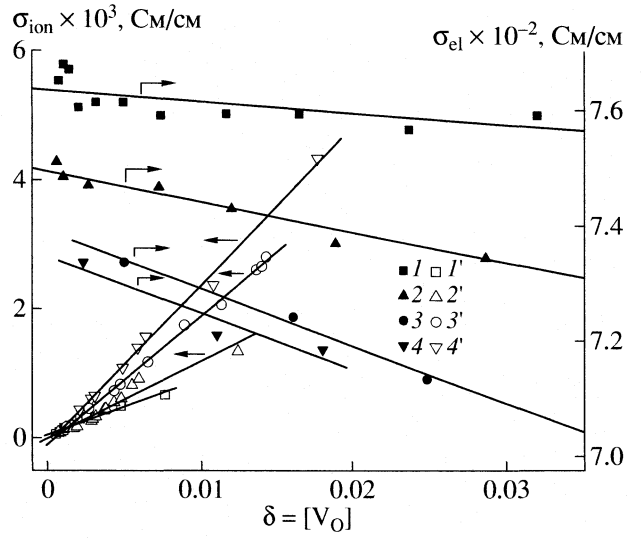


Рис. 4. Изотермические зависимости ионной (σ_{ion}) и электронной (σ_{el}) [9] проводимости в $LaCoO_{3-\delta}$. Обозначения см. рис. 3.

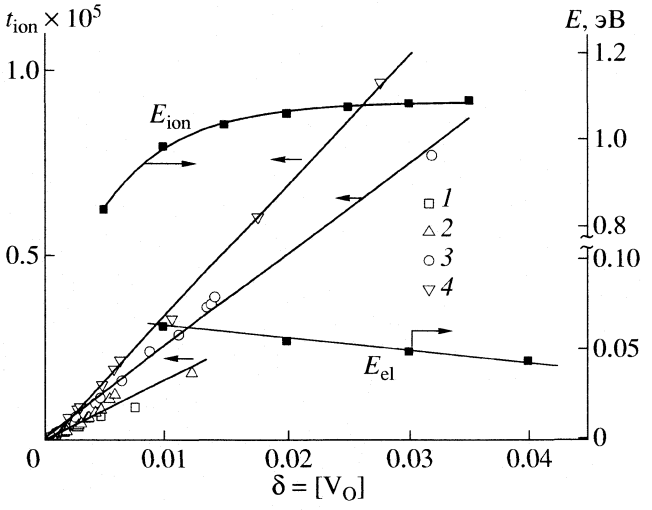


Рис. 5. Зависимости чисел переноса (t_{ion}), энергий активации ионной (E_{ion}) и электронной (E_{el}) проводимости в $LaCoO_{3-\delta}$. Обозначения см. рис. 3.

и число формульных единиц $LaCoO_3$ в этой ячейке ($n = 6$) соответственно.

По мере уменьшения p_{O_2} увеличивается концентрация кислородных вакансий и при не очень больших отклонениях от стехиометрического состава $LaCoO_{3-\delta}$ по кислороду, кислород-ионная проводимость должна линейно расти, согласно (5).

Кроме того, монотонный характер зависимостей коэффициента химической диффузии кислородных вакансий и кислород-ионной проводимости от парциального давления кислорода во всем исследованном интервале давлений указывает, вероятно, на отсутствие кластеров или ассоциатов дефектов с участием вакансий кислорода. Это находится в согласии с теоретическими представлениями о том, при малых отклонениях от стехиометрии по кислороду образование таких ассоциатов маловероятно [10, 20–22].

Коэффициент химической диффузии кислородных вакансий связан с коэффициентом самодиффузии следующим соотношением [11, 18, 20]:

$$\tilde{D}_{V_O^{\cdot\cdot}} = -\frac{D_V}{2}\left(\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial \ln [V_O^{\cdot\cdot}]}\right)_T, \qquad (6)$$

где D_V – коэффициент самодиффузии кислородных вакансий, а $[V_O^{\cdot\cdot}] = \delta$. С использованием изотермических зависимостей $\lg p_{O_2} = f(\delta)$ (см. уравнение (9) в работе [10]), значения подвижностей и коэффициентов самодиффузии кислородных вакансий (D_V) могут быть рассчитаны по уравнениям (5) и (6) соответственно.

Изотермические зависимости ионной электропроводности от давления кислорода пересчитаны в зависимости от кислородной нестехиометрии и приведены на рис. 4. Там же представлены зависимости электронной проводимости $LaCoO_{3-\delta}$, заимствованные из нашей предыдущей работы [9]. Энергии активации ионной проводимости, вычисленные из наклонов зависимостей $\lg(\sigma_{ion}T) - 1/T$, и числа переноса кислородных вакансий $t_{V_O^{\cdot\cdot}} = \sigma_i/(\sigma_i + \sigma_{el})$ приведены на рис. 5. Числа переноса ионов кислорода лежат в диапазоне $5 \times 10^{-7} \le t_{V_O^{\cdot\cdot}} \le 1 \times 10^{-5}$.

На рис. 6 представлены рассчитанные значения подвижностей и коэффициентов самодиффузии кислородных вакансий в зависимости от температуры. На этом же рис. 6 приведены значения коэффициентов самодиффузии кислородных вакансий, заимствованные из работы [11]. Эти данные удовлетворительно согласуются между собой. Коэффициент самодиффузии и подвижность вакансий кислорода зависят от температуры следующим образом:

$$\lg D_V = -1.5(\pm 0.4) - 5429(\pm 505)/T, \qquad (7)$$

$$\lg U_{V_O^{\cdot\cdot}} = -0.68(\pm 0.4) - 4888(\pm 500)/T. \qquad (8)$$

По тангенсу угла наклона зависимости $\lg D_V$ от $1/T$ рассчитана энергия активации самодиффузии кислородных вакансий в $LaCoO_3$, составившая $E_a = 104 \pm 10$ кДж/моль (1.1 ± 0.1 эВ), что в пределах погрешности совпадает с данными работы [11] (75 ± 17 кДж/моль).

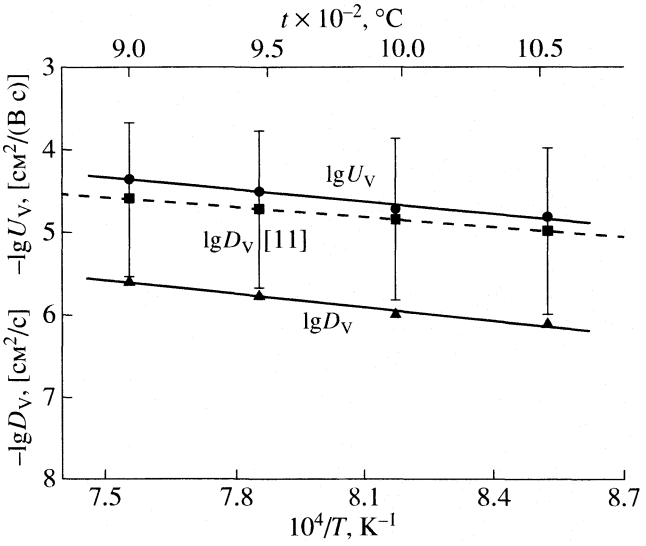


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии и подвижности кислородных вакансий в аррениусовских координатах.

Таким образом, поляризационным методом определены коэффициент химической диффузии кислородных вакансий и кислород-ионная проводимость $LaCoO_{3-\delta}$ в интервале парциальных давлений (атм) кислорода $-4 \le \lg p_{O_2} \le 0$ и температур $900 \le t$, °C ≤ 1050. Полученные зависимости имеют монотонный характер, что свидетельствует, вероятно, об отсутствии ассоциации кислородных вакансий. Количественно показано, что перенос кислорода в $LaCoO_{3-\delta}$ осуществляется на фоне очень высокого уровня электронной проводимости. Числа переноса вакансий кислорода в интервалах температуры $1173 \le T$, K ≤ 1323, давления $10^{-4} \le p_{O_2}$, атм ≤ 0.21 и кислородной нестехиометрии $0.001 \le \delta \le 0.03$ составили $5 \times 10^{-7} \le t_{V_O} \le 1 \times 10^{-5}$. Энергия активации кислород-ионной проводимости увеличивается при уменьшении нестехиометрии, что можно объяснить уменьшением числа позиций, доступных для кислородных вакансий. Определена энергия активации самодиффузии кислородных вакансий, составившая $E_a = 104 \pm 1$ кДж/моль (1.08 ± 0.01 эВ).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00840).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steele B.C.H., Heinzel A.* // Nature. 2001. V. 414. P. 345.
2. *Minh N.Q.* // Solid State Ionics. 2004. V. 174. P. 271.
3. *Bouwmeester H.J.M.* // Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141.
4. *Atkinson A., Ramos T.* // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 129.
5. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu.* // J. Solid State Electrochem. 2006. № 10. P. 517.
6. *Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S., Fueki K.* // J. Solid State Chemistry. 1989. V. 80. P. 102.
7. *Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al.* // Solid State Ionics 1995. V. 76. P. 259.
8. *Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al.* // Ibid. 1995. V. 80. P. 189.
9. *Petrov A.N., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S.* // Rus. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 1. P. S128.
10. *Зуев А.Ю., Петров А.Н., Вылков А.И., Цветков Д.С.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 78.
11. *Fueki K., Mizusaki J., Yamauchi S. et al.* // Materials Science Monographs. 1985. V. 28(A). P. 339.
12. *Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K. et al.* // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 179.
13. *Kharton V.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Lapchuk N.M.* // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 67.
14. *Chen C.H., Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1997. V. 27. P. 71.
15. *Остроушко А.А.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. С. 123.
16. *Kharton V.V., Nikolaev A.V., Naumovich E.N., Vecher A.A.* // Solid State Ionics. 1995. V. 81. P. 201.
17. *Bucher E., Benisek A., Sitte W.* // Ibid. 2003. V. 157. P. 39.
18. *Wagner C.* // Z. Electrochemie. 1956. B. 60. S. 4.
19. *Yokota I.* // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 2213.
20. *Чеботин В.Н.* Химическая диффузия в твердом теле. М.: Наука, 1989.
21. *Bucher E., Jantscher W., Benisek A. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 141.
22. *Sehlin S.R., Anderson H.U., Sparlin D.M.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 16. P. 11681.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 980–983

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМОФОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРОВ ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2008 г. Н. Х. Ибраев*, В. И. Алексеева**, Л. Е. Маринина**, Л. П. Саввина**

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

**ФГУП "Государственный научный центр Российской Федерации НИОПИК", Москва

E-mail: lab31@co.ru

Поступила в редакцию 23.01.2007 г.

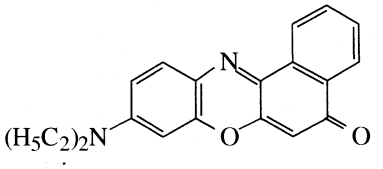
Приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств химического димера оксазинового красителя нильского красного и его молекулярных агрегатов в растворах. Показано, что химическое связывание двух молекул оксазинового красителя приводит к образованию димера, спектроскопические свойства которого хорошо укладываются в рамки экситонной модели, построенной для "физических" молекулярных агрегатов. Установлено, что химические димеры обладают люминесцентной способностью, тогда как димеры, образованные за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, не флуоресцируют.

Молекулярная агрегация – одно из широко распространенных явлений в конденсированных средах. Агрегаты сложных органических молекул представляют собой промежуточную устойчивую структуру между молекулой и макрообъектом и обладают рядом уникальных свойств. Образование агрегатов может происходить как за счет ван-дер-ваальсовых сил, так и за счет образования водородных связей [1]. Существуют различные способы получения молекулярных агрегатов. К ним можно отнести простое концентрирование растворов, использование смеси полярных и неполярных растворителей и др. [2–4]. В последние годы для направленного изменения свойств агрегатов используется метод Ленгмюра–Блоджетт [5].

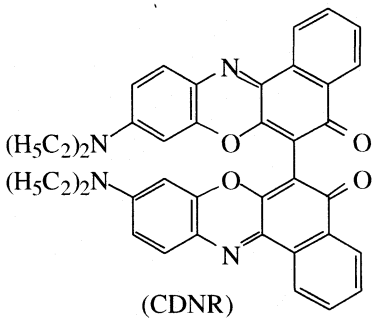
Молекулярные агрегаты можно получить и путем химического связывания двух и более одинаковых молекул. В работах [6, 7] исследовано влияние взаимодействия несопряженных хромофоров *бис*-цианиновых красителей на их спектральные и люминесцентные свойства. В [8] показано, что спектроскопические свойства химических димеров хорошо описываются экситонной моделью молекулярных агрегатов. В настоящей работе приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств химического димера оксазинового красителя нильского красного и его молекулярных агрегатов в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы материнского красителя (нильский красный, Nile Red, NR) и его химического димера (диоксазин, CDNR) приведены ниже:



(NR)



(CDNR)

Синтез нильского красного (9-диэтиламинобензо[a]феноксазинон-5) описан нами в работе [9]. Синтез диоксазина CDNR (6,6'-*бис*(диэтиламинобензо[a]феноксазинон-5) проводили по следующей методике. К интенсивно перемешиваемой суспензии из смеси 0.67 г (0.002 моль) нильского красного, 2 мл уксусной кислоты, 0.2 г $AgNO_3$ в 100 мл ацетона и 40 мл H_2O добавляли по каплям 2.04 г (0.09 моль) персульфата аммония в 25 мл H_2O и нагревали в течение 40 мин при 75–80°C. Выпавший осадок очищали хроматографически на силикагеле хлороформом. Выход – 0.3 г (45%) диоксазина. Найдено, %: C 75.52; H 5.52; N 8.55. M^+ = 634. $C_{40}H_{34}N_4O_4$. Вычислено, %: C 75.70; H 5.36; N 8.63.

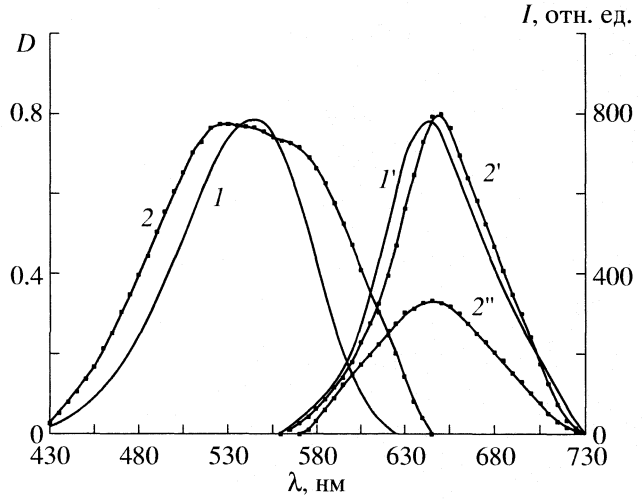


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции нильского красного (*1*, *1'*) и диоксазина (*2*, *2'*, *2"*) в этиловом спирте; λ_{ex} = 500 (*2'*) и 570 нм (*2"*).

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-26, спектры флуоресценции – на высокочувствительном спектрофлуориметре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения и флуоресценции материнского красителя и химического димера в этиловом спирте приведены на рис. 1. Концентрация красителей составляла 10^{-6} моль/л. Из рис. 1 видно, что полоса поглощения димера (кривая *2*) значительно уширена по сравнению с полосой поглощения (λ_{max} = 547 нм) мономерного красителя (кривая *1*). Использование метода первой производной спектра поглощения для более точного установления длины волны максимумов показало, что коротковолновый максимум приходится на длину волны λ_{max} = 530 нм, а длинноволновый – на λ_{max} = 565 нм. Спектр флуоресценции димера состоит из одной полосы с λ_{max} = 648 нм, которая сдвинута в длинноволновую область по сравнению со спектром флуоресценции мономерных молекул (λ_{max} = 642 нм).

Следует отметить, что при фотовозбуждении в длинноволновой части спектра поглощения (λ_{ex} = = 570 нм) димера интенсивность флуоресценции значительно выше, чем при возбуждении на коротковолновом крыле спектра поглощения (λ_{ex} = 500 нм).

Согласно теории молекулярных агрегатов [8], экситонная зона димерной молекулы, объединенной физической или химической связью, состоит из двух дискретных уровней (S_1^h и S_1^l) (рис. 2). Вероятности электронных переходов из основного невозбужденного синглетного состояния S_0 в одно из состояний S_1^h, S_1^l для димеров являются

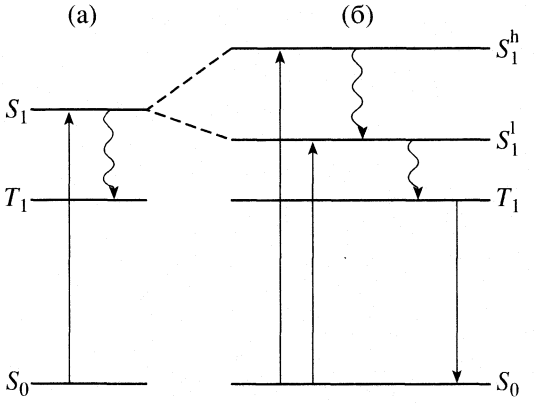


Рис. 2. Схема энергетических молекул с одним (а) и двумя хромофорами (б).

функциями угла α между направлениями дипольных моментов перехода хромофоров в молекуле. Благодоря диполь-дипольным взаимодействиям переход $S_0 \longrightarrow S_1^h$ разрешен при α = 0°, а $S_0 \longrightarrow S_1^l$ – при α = 180°. При промежуточных углах частично разрешены оба перехода. В случае, если хромофоры образуют строго прямой угол, переходы в состояния S_1^h, S_1^l равновероятны, и в спектре поглощения должны наблюдаться две полосы, обладающие одинаковой интенсивностью. Экситонное расщепление ΔE (разность между уровнями S_1^h и S_1^l) зависит от степени взаимодействия хромофоров.

Величина моментов перехода $S_0 \longrightarrow S_1^h$ и $S_0 \longrightarrow S_1^l$ может быть вычислена по измеренному спектру поглощения красителя с помощью соотношения:

$$|\mu|^2 = 1.09 \times 10^{-19} \int \varepsilon(\nu) d\nu, \qquad (1)$$

где ε(ν) – спектр поглощения соответствующей полосы.

Сила осциллятора *f* связана с моментом перехода μ следующим образом:

$$f = 8\pi^2 m_e c \nu |\mu|^2 / 3he^2, \qquad (2)$$

где ν – частота перехода в $см^{-1}$, m_e и *e* – масса и заряд электрона.

В работе [10] приведено следующее соотношение, связывающее моменты электронных переходов коротко- и длинноволновых полос спектра поглощения с углом α, который образуют хромофоры в димере:

$$\frac{\mu_{sw}}{\mu_{lw}} = \frac{1 + \cos\alpha}{1 - \cos\alpha}, \qquad (3)$$

где μ_{sw} и μ_{lw} – дипольные моменты электронных переходов коротко- и длинноволновой полос.

Спектральные и фотофизические характеристики оксазина 17 и диоксазина в этаноле

Краситель	Поглощение		Флуоресценция		f	τ, с	μ, D	$\alpha_{расч}$, град	ΔE, $см^{-1}$
	$\lambda^{п}_{max}$, нм	$\Delta\lambda^{п}_{1/2}$, нм	$\lambda^{фл}_{max}$, нм	$\Delta\lambda^{фл}_{1/2}$, нм					
Нильский красный	547	60	642	70	0.47	9.4×10^{-9}	7.41	–	–
Диоксазин	530; 565	126	648	64	0.38; 0.30	–	6.53; 5.96	56	992

Обозначения: f – сила осциллятора, τ – время жизни возбужденного состояния, μ – момент перехода, α – угол между направлениями моментов перехода, ΔE – экситонное расщепление.

Таким образом, по спектру поглощения диоксазина с помощью соотношения (3) может быть найден угол α, который составляют направления моментов переходов хромофоров. Спектральные и фотофизические характеристики материнского красителя и димера, определенные из полученных спектров, приведены в таблице.

Найденное из анализа спектра поглощения этанольного раствора красителя значение угла α составляет 56°. Квантово-химический расчет молекулы нильского красного методом Паризера–Парра–Попла с учетом конфигурационного взаимодействия (ППП КВ) показал, что момент перехода лежит в плоскости хромофора. Из этого следует, что угол между плоскостями хромофоров равен 56°.

На рис. 3 показано схематическое изображение равновесного взаимного расположения хромофоров в молекуле диоксазина, полученное методом молекулярной механики в силовом поле ММ+. Стрелками показаны направления дипольных моментов перехода в хромофорах. Полученное значение α = 54° хорошо согласуется с рассчитанным из спектроскопических данных.

Как было отмечено выше, при измерении флуоресценции диоксазина при возбуждении как в коротко-, так и в длинноволновом крыле полосы поглощения наблюдается только одна с батохромным сдвигом относительно максимума спектра флуоресценции мономера полоса, которая соответствует длинноволновому электронному переходу ($S^{l}_{1} \longrightarrow S_0$). Это свидетельствует о быстрой безызлучательной релаксации с верхнего (S^{h}_{1}) на нижний (S^{l}_{1}) подуровень расщепленного возбужденного состояния димера.

Рассмотрим результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств амфифильного аналога нильского красного (2-нонилокси-9-диэтиламинобензо[a]феноксазинон-5, AmAnNR), синтез которого описан нами ранее в [11], в бинарной смеси этанол–вода. В воде частично растворяется только хромофорная часть молекулы, а гидрофобный "хвост" будет отталкиваться от воды. В этиловом спирте краситель растворяется полностью. Предполагалось, что увеличение объемной доли молекул воды будет приводить к росту локальной концентрации молекул красителя в "спиртовых" областях и образованию молекулярных агрегатов. Наличие гидрофобного "хвоста" будет способствовать агрегации молекул.

На рис. 4 показаны спектры поглощения и флуоресценции AmAnNR в водно-спиртовых растворах. Концентрация красителя составляла 10^{-5} моль/л. В спиртовом растворе наблюдается только полоса поглощения мономерных молекул с максимумом при 547 нм. Увеличение объемной доли воды до 20% приводит к уменьшению оптической плотности в максимуме полосы поглощения мономерных молекул (λ_{max} = 547 нм) и смещению максимума

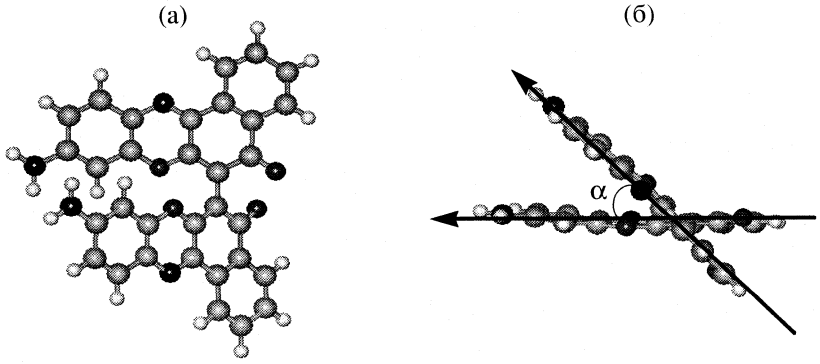


Рис. 3. Схематическое изображение пространственной ориентации хромофоров; а – вид сверху, б – вид сбоку.

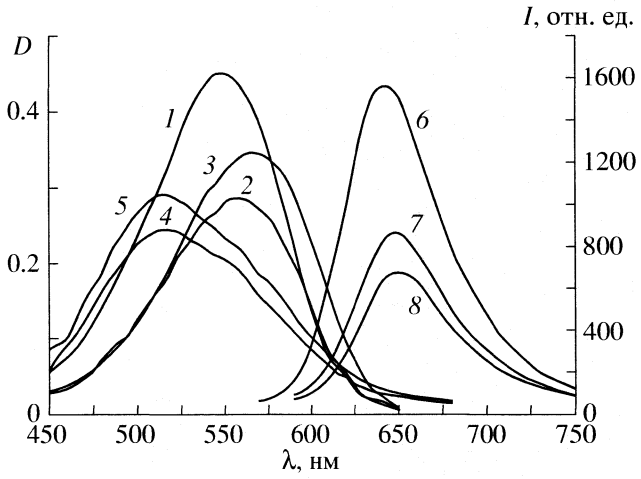


Рис. 4. Спектры поглощения (*1*–*5*) и флуоресценции (*6*–*8*) амфифильного аналога нильского красного в бинарной смеси спирт–вода при следующих концентрациях спирта: *1*, *6* – 100; *2*, *7* – 80; *3*, *8* – 60; *4* – 20; *5* – 10%.

спектра поглощения (кривая *2*) раствора в длинноволновую область (λ_{max} = 560 нм). При соотношении воды и спирта 40%:60% максимум спектра (кривая *3*) сдвигается до λ_{max} = 572 нм. Одновременно наблюдается рост оптической плотности. Дальнейшее увеличение концентрации молекул воды приводит к падению оптической плотности в области спектра 550–600 нм и возникновению нового максимума при 510 нм, который растет с увеличением доли воды в объеме раствора (кривые *4*, *5*).

Спектр флуоресценции мономерных молекул имеет максимум при λ_{max} = 640 нм (кривая *6*). Увеличение концентрации воды в растворе приводит к тушению свечения мономеров (кривые *7*, *8*). Никаких дополнительных полос при этом не возникает.

Поведение спектров поглощения свидетельствует о возникновении молекулярной агрегации при добавлении воды в спиртовой раствор красителя. При небольших концентрациях воды (20–40%) преимущественно образуются димеры с линейным расположением моментов перехода ($\alpha \longrightarrow 180°$). В условиях, когда вода занимает большую часть объема кюветы, молекулы красителя вынуждены локализоваться в спиртовых областях. В этой ситуации оптимальным, видимо, будет такое расположение молекул, когда плоскости хромофоров становятся параллельно друг к другу. Это будет способствовать образованию димеров с $\alpha \longrightarrow 0°$. Образующиеся димеры красителя не обладают заметной флуоресцентной способностью, о чем свидетельствуют полученные спектры свечения. Причиной этого может быть эффективная внутренняя конверсия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Южаков В.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 6. С. 1114.
2. *Левшин Л.В., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д.* // Журн. прикл. спектр. 1981. Т. 34. № 4. С. 656.
3. *Южаков В.И., Абросимова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 630.
4. *Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 6. С. 95.
5. *Ибраев Н.Х., Жунусбеков А.М., Сатыбалдина Д.Ж.* // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. № 2. С. 319.
6. *Ибраев Н.Х., Ищенко А.А., Карамышева Р.Х. и др.* // Там же. 1997. Т. 82. № 3. С. 383.
7. *Ibraev N.Kh., Ischenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L.* // J. Luminescence. 2000. Vol. 90. P. 81.
8. *Kasha M., McRae E.G.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 721.
9. *Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Лукьянец Е.А. и др.* // Органические люминесцентные материалы. Сб. трудов ВНИИ Монокристаллов. Харьков, 1989. № 24. С. 78.
10. *Киприанов А.И., Дядюша Г.Г.* // Укр. хим. журн. 1969. Т. 35. С. 608.
11. *Алексеева В.И., Зикирина А.М., Ибраев Н.Х. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 497.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 984–990

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

ОБЩНОСТЬ И РАЗЛИЧИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМОИНАКТИВАЦИИ β-ГАЛАКТОЗИДАЗ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ

© 2008 г. Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак

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

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

Поступила в редакцию 31.01.2007 г.

Проведено сравнительное исследование термостабильности пяти β-галактозидаз из различных источников в буферных растворах в оптимуме их pH активности. Показано, что термоинактивация этих ферментов происходит по различным механизмам. При термоинактивации четырех β-галактозидаз реализуется механизм инактивации с промежуточными стадиями, не сопровождающимися потерей каталитической активности. Диссоциативный механизм инактивации, включающий обратимую диссоциацию олигомера и необратимую диссоциацию мономера фермента, наблюдали для бактериальной (*Escherichia coli*) и дрожжевой (*Kluyveromices fragilis*) β-галактозидаз. Определены кинетические параметры диссоциативной термоинактивации этих ферментов и параметры стабильности исследованных β-галактозидаз: "критические" температуры смены кинетического режима инактивации; минимальное число промежуточных стадий без потери каталитической активности; температуры исчезновения индукционного периода термоинактивации; продолжительность индукционного периода при заданной (40°C) температуре.

Одна из функций β-галактозидаз (другое название фермента – лактаза) в организме млекопитающих – гидролиз молочного сахара (дисахарид лактоза). Недостаток этого фермента в организме человека приводит к его неспособности усваивать молочные продукты. По данным ВОЗ интолерантностью к молочным продуктам в той или иной степени страдает до 30% населения Земли. В России дефицит лактазы обнаружен у 13–23% населения в зависимости от национальной принадлежности [1]. В связи с этим во многих странах начиная с 70-х годов прошлого столетия в промышленном масштабе производятся безлактозные молочные продукты для детского и диетического питания. В этих процессах используются биокатализаторы на основе иммобилизованных β-галактозидаз, в основном грибных и дрожжевых. Это – наиболее доступные и безвредные ферменты из всех β-галактозидаз, которые выделены также из бактерий, растений и различных органов млекопитающих. Чаще всего используют β-галактозидазы грибов рода *Aspergillus* или *Penicillium*, а также дрожжевые β-галактозидазы рода *Kluyveromyces*. Иногда β-галактозидазы *Kluyveromyces lactis* или *Aspergillus oryzae* просто добавляют в молочные продукты [2, 3]. В последние годы активно разрабатываются технологические процессы, использующие не гидролазную, а трансферазную активность β-галактозидаз. Например, перспективно их использование для получения дисахарида лактулозы (4-*o*-β-D-галактопиранозил-D-фруктоза) [4, 5], который способен оказывать благотворное влияние на организм человека путем стимуляции метаболизма полезных представителей кишечной флоры, в частности бифидобактерий.

Наиболее существенными свойствами (помимо стоимости) ферментов, используемых в промышленном производстве, являются их активность и стабильность. Данная работа посвящена сравнительному исследованию стабильности β-галактозидаз из различных источников и возможным механизмам их инактивации при температурном воздействии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы пять β-галактозидаз, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Для определения активности β-галактозидаз использован синтетический субстрат 2-нитрофенил-β-D-галактопиранозид, окрашенный продукт гидролиза которого (2-нитрофенол) определяли колориметрически при λ = 400 нм. Содержание активной формы фермента считали пропорциональным начальной скорости гидролиза субстрата. Определение активности проводили при насыщающих концентрациях субстрата в pH оптимуме активности исследованных β-галактозидаз: при pH 4.5 – для грибного фермента и pH 7.5 – для остальных β-галактозидаз. При определении активности в кислой среде (β-галактозидаза из грибов *Penicillium canescens*) предварительно реакцию останавливали внесением реакционной сме-

Таблица 1. Характеристика исследованных β-галактозидаз

Источник фермента	Характеристика препарата	a, мкмоль/(мин мг белка)	Δc, мг белка/мл
Бактерии *Escherichia coli* (Sigma)	лиофилизированный порошок, 80% белка	114	0.007–0.04
Грибы *Penicillium canescens* (Биотехника)	порошок, 15% белка	19.5	0.05–0.8
Дрожжи *Kluyveromyces fragilis* (Fluka)	лиофилизированный порошок, 10% белка	12.5	0.05–1.0
Дрожжи *Kluyveromyces lactis* (Novozyme Corp.)	р-р в глицерине, содержание белка 20 мг/мл	9.6	0.04–0.5
Печень быка (Sigma)	лиофилизированный порошок, 95% белка	0.08	1.0–10.0

Примечание. Содержание определено по методу Брэдфорда. Определение активности: субстрат 2-нитрофенил-β-D-галактопиранозид (Sigma), $c = 6 \times 10^{-3}$ М, $t = 25$°C; a – активность, Δc – интервал концентраций.

си в 1 М раствор Na_2CO_3. Термоинактивацию β-галактозидаз проводили в буферных растворах при тех же значениях pH, но в отсутствие субстрата. Использовали следующие буферные системы: дигидрофосфат натрия – гидрофосфат калия (pH 7.5), гидрофосфат натрия – лимонная кислота (pH 4.5); концентрация компонентов в буферной смеси составляла 0.1 М.

Температурные интервалы, в которых исследовали процесс термоинактивации, определяли опытным путем: максимальной была температура, при которой фермент терял половину своей активности менее чем за 10 мин, минимальной – 4°C. Максимальная температура, при которой оказалось возможным исследовать кинетику термоинактивации, составила 40°C для β-галактозидазы из *Kluyveromices lactis*, 42°C – для β-галактозидазы из *Kluyveromices fragilis*, 52°C – для бактериальной β-галактозидазы из *Escherichia coli* (*E. coli*), 55°C – для животного фермента из печени быка и 72°C – для фермента из *Penicillium canescens*. В связи с тем, что каталитическая активность исследованных β-галактозидаз различалась на порядки (см. табл. 1), при термоинактивации использовали разные концентрации ферментов. Интервал исследованных концентраций β-галактозидаз приведен в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные в работе β-галактозидазы различаются по устойчивости к температурному воздействию. На рис. 1 приведены кинетические кривые термоинактивации ферментов при 40°C. Эта температура считается оптимальной для ферментативного гидролиза лактозы [6, 7]. Как видно из рис. 1, наиболее стабильны в этих условиях β-галактозидазы из грибов *Penicillium canescens* и из печени быка. Грибная β-галактозидаза не изменяет своей активности в течение 10 ч термообработки при 40°C (более длительных экспериментов не проводилось), а инактивация β-галактозидазы из печени быка начинается через 6 ч термообработки при 40°. Бактериальная β-галактозидаза из *E. coli* при 40° сохраняет постоянную активность в течение полутора часов, затем фермент инактивируется ($k_{эф} = 3.6 \times 10^{-5}$ с$^{-1}$), дрожжевые β-галактозидазы *Kluyveromices fragilis* и *Kluyveromices lactis* менее стабильны. Невысокая стабильность характерна и для других дрожжевых β-галактозидаз [8].

Индукционный период на кинетических кривых термоинактивации олигомерных β-галактозидаз обусловлен наличием промежуточных стадий, не сопровождающихся потерей каталитиче-

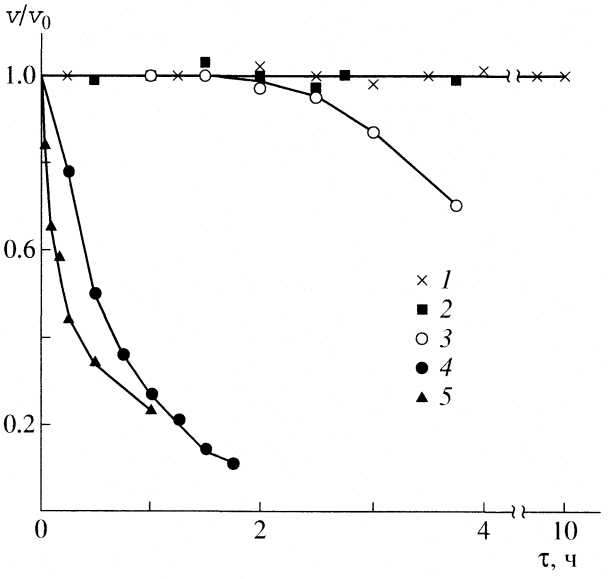


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации при 40°C β-галактозидаз из различных источников: *1* – грибы *P. canescens*, *2* – печень быка, *3* – бактерии *E. coli*, дрожжи *Kl. fragilis*, *4* – дрожжи *Kl. lactis*.

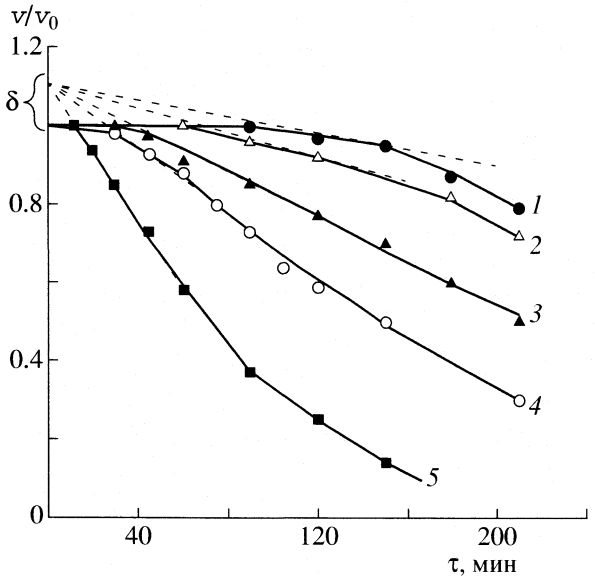


Рис. 2. Кинетические кривые с индукционным периодом термоинактивации β-галактозидаз из различных источников: *1* – дрожжи *Kl. fragilis*, 30°C; *2* – бактерии *E. coli*, 42°C; *3* и *4* – печень быка, 45 (*3*) и 46°C (*4*), *5* – грибы *P. canescens*, 55°C. Отрезок δ связан с минимальным числом промежуточных стадий процесса, не сопровождающихся потерей ферментом каталитической активности соотношением: $n = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta)$ [9].

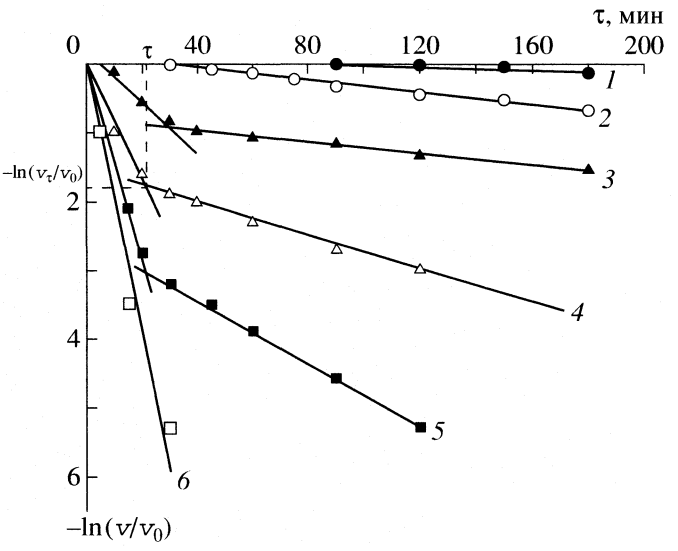


Рис. 3. Кинетические зависимости термоинактивации β-галактозидазы из *E. coli* при температурах 40 (*1*), 42 (*2*), 45 (*3*), 48 (*4*), 50 (*5*) и 52°C (*6*) в координатах уравнения первого порядка. На зависимости *4* показано определение координат точки "излома" (τ и $\ln(v/v_0)$).

ской активности [9]. В течение индукционного периода в контактном участке олигомера, объединяющего субъединицы, происходят скрытые структурные изменения, при этом возникают каталитически активные, но менее стабильные интермедиаты. Кинетические зависимости с индукционным периодом получены для всех исследованных нами β-галактозидаз, причем индукционный период появляется и исчезает у разных ферментов при разных температурах (см. рис. 2). Экспериментальные зависимости с индукционным периодом использованы для определения минимального числа промежуточных стадий процесса (*n*), не сопровождающихся потерей ферментом каталитической активности [9]. В условиях наших экспериментов для всех β-галактозидаз $n = 2$, т.е. стадии потери ферментом активности предшествует не менее двух промежуточных стадий, в которых каталитическая активность фермента не уменьшается. Этими стадиями могут быть конформационные изменения в олигомере либо его диссоциация на активные субъединицы. Число промежуточных стадий, не сопровождающихся потерей каталитической активности, может быть важным параметром для оценки стабильности фермента.

Приведенные на рис. 3 кинетические зависимости инактивации β-галактозидазы из *E. coli* при разных температурах свидетельствуют, что при изменении температуры меняется не только скорость процесса, но и кинетический механизм инактивации. Помимо рассмотренного выше процесса с промежуточными стадиями, не сопровождающимися потерей каталитической активности (при 40 и 42°C), в исследованном температурном интервале реализуется диссоциативный механизм инактивации (45, 48 и 50°C) и необратимая инактивация первого порядка (52°).

При диссоциативной инактивации олигомерных ферментов обратимая диссоциация олигомера предшествует кинетически необратимым изменениям продуктов [9, 10]. β-Галактозидаза из *E. coli* по данным рентгеноструктурного анализа [11] является гомотетрамером, активны также и димеры этого фермента, а мономеры неактивны. Схему диссоциации тетрамерного фермента можно представить следующим образом:

$$E_4 \longleftrightarrow 2E_2 \longleftrightarrow 4E_1,$$

где E_4, E_2 и E_1 – тетрамеры, димеры и мономеры соответственно. При температуре 40°C и выше реализуется правая часть этой схемы (тетрамеры диссоциированы практически полностью) [12]. В этом случае для анализа можно использовать простейшую кинетическую схему диссоциативной инактивации димерного фермента:

$$E_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2E_1 \xrightarrow{k_d} 2E_d,$$

где E_1 – мономер, способный обратимо образовать каталитически активный димер, E_d – денатурированный мономер, не способный образовать комплекс E_2 при данных условиях кинетического

эксперимента, $K_{дис} = k_1/k_{-1}$ – константа равновесия диссоциации фермента, $k_{ден}$ – константа скорости денатурации. Данная схема применима и для β-галактозидазы из дрожжей *Kluyveromyces fragilis*, активной формой которой являются димеры, а мономеры и тетрамеры неактивны [12].

Положение "точки излома" (v_τ), являющейся пересечением асимптот к двум участкам кривой, и наклон кинетических кривых в координатах уравнения первого порядка ($k_{эф}$) позволяет определить константу скорости диссоциации (k_1), константу скорости денатурации ($k_{ден}$) и константу равновесия диссоциации ($K_{дис}$). Для практического расчета удобно использовать следующие соотношения [9, 10]:

$$K_{дис} = 4[E_0](v_0 - v_\tau)^2/v_0 v_\tau,$$

$$k_d = k_{эф}(v_0 + v_\tau)/2(v_0 - v_\tau),$$

$$k_1 t = 1.5 - 2v/v_0 + 0.5(v/v_0)^2,$$

где v_0 – активность фермента (скорость реакции) в начальный момент времени, v – скорость реакции при $t < \tau$, v_τ – скорость реакции (активность фермента) при времени излома, $k_{эф}$ – эффективная константа скорости, определяемая по наклону прямой после "точки излома", $[E]_0$ – начальная концентрация димерного белка. Наличие "излома" на кинетических зависимостях в координатах уравнения первого порядка не свидетельствует однозначно о диссоциативном механизме. Критерии диссоциативного механизма термоинактивации олигомерных ферментов и их теоретическое обоснование даны в работах [10, 13]. Важнейшие из них – обратимость процесса на начальных стадиях и закономерное изменение координаты точки "излома" на кинетической кривой при изменении начальной концентрации белка – выполнялось при термоинактивации β-галактозидаз из *E. coli* (45, 48 и 50°C) и *Kluyveromyces fragilis* (35°C). Рассчитанные из экспериментальных данных кинетические параметры диссоциативной инактивации этих ферментов приведены в табл. 2.

В современной научной литературе описаны двухстадийные схемы термоинактивации β-галактозидаз [6, 7], однако авторы этих исследований рассматривают данный процесс как совокупность двух необратимых последовательных стадий, механизм которых не рассматривается. В качестве характеристики скорости процесса в данных работах рассматриваются эффективные константы скорости первого порядка, определяемые из угловых коэффициентов экспериментальных зависимостей в координатах первого порядка. В большинстве других опубликованных работ количественные характеристики процесса термоинактивации либо не рассматриваются вовсе, либо определяется время потери ферментом половины своей активности.

Таблица 2. Кинетические параметры диссоциативной термоинактивации β-галактозидаз в фосфатном буфере pH 7.5

Фермент	t, °C	$K \times 10^6$, M	$k_{дис} \times 10^4$, $с^{-1}$	$k_{ден} \times 10^4$, $с^{-1}$
Kluyveromyces fragilis	35	1.9	1.6	2.3
Escherichia coli	45	0.2	6.8	0.9
Escherichia coli	48	0.9	14.2	1.3
Escherichia coli	50	3.6	24.0	5.2

В исследованных нами условиях кривые термоинактивации и "изломом" не были получены только при термоинактивации грибной β-галактозидазы из *Penicillium canescens*, хотя у этого фермента, так же как и бактериальной β-галактозидазы из *E. coli*, активны тетрамеры и димеры, а мономеры неактивны [14]. Причина заключается, видимо, в том, что диссоциативный механизм термоинактивации олигомерных ферментов не всегда проявляется экспериментально: его можно наблюдать в очень узком интервале температур и при концентрациях фермента, соизмеримых с константой равновесия.

Критерии диссоциативного механизма термоинактивации не выполняются для исследованных в данной работе β-галактозидаз из печени быка и из дрожжей *Kluyveromyces lactis*, для которых также получены кинетические зависимости с "изломом". "Излом" на кинетических зависимостях

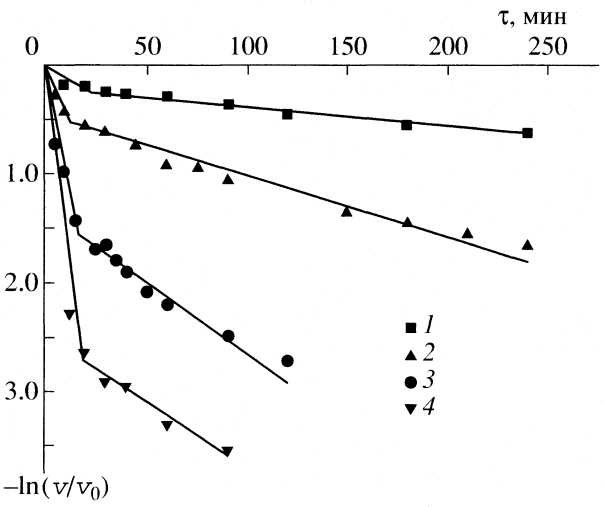


Рис. 4. Кинетические зависимости термоинактивации β-галактозидазы из *Kl. lactis* при температурах 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*) и 40°C (*4*) в координатах уравнения первого порядка.

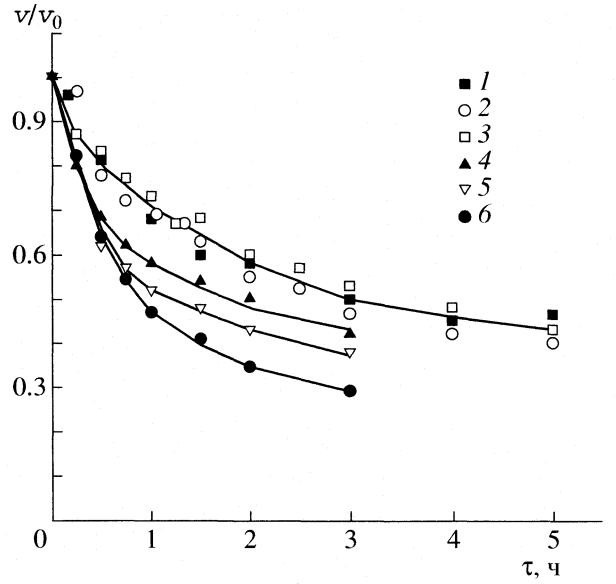


Рис. 5. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидаз из *Kl. lactis* при 25°C (*1–3*) и из *Kl. fragilis* при 35°C (*4–6*). Начальная концентрация белка 0.25 (*1*), 0.10 (*2*), 0.04 (*3*), 1.0 (*4*), 0.2 (*5*), 0.05 мг/мл (*6*).

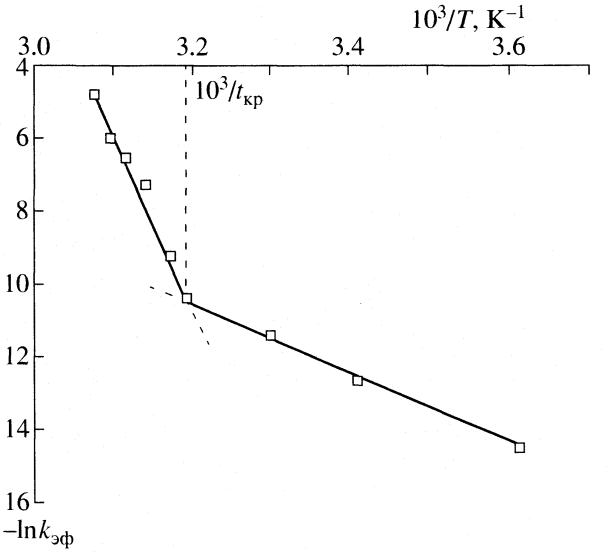


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости инактивации β-галактозидазы из *E. coli* от температуры в координатах уравнения Аррениуса; $t_{кр}$ – "критическая" температура смены кинетического режима термоинактивации (40°C).

термоинактивации мономерной β-галактозидазы из печени быка обусловлен, по-видимому, существованием в растворах этого фермента активных конформеров, отличающихся стабильностью. Кинетический анализ конформационных изменений в мономерной β-галактозидазе из печени быка проведен в работе [15]. На рис. 4 в координатах уравнения первого порядка приведены кинетические зависимости термоинактивации дрожжевой β-галактозидазы из *Kluyveromyces lactis* в интервале температур 25–40°C. Эффективные константы скорости, определяемые из двух линейных участков (рис. 4), отличаются приблизительно на порядок. Несмотря на то что на всех зависимостях есть "точка излома", диссоциативная схема в данном случае неприменима, поскольку не выполняется один из основных критериев такого процесса – отсутствует зависимость скорости инактивации от концентрации данного фермента (см. рис. 5). Процесс инактивации использованного препарата β-галактозидазы из *Kluyveromyces lactis* (раствор фермента в глицерине) должен быть описан более сложной кинетической схемой, учитывающей присутствие глицерина и его возможных комплексов с ферментом.

Таблица 3. Энергии активации процесса термоинактивации различных β-галактозидаз для низкотемпературной (E_1) и высокотемпературной (E_2) областей

Источник фермента	Δt, °C	E_1, кДж/моль	Δt, °C	E_2, кДж/моль
Escherichia coli	4–40	80	40–52	370
Penicillium canescens	50–65	85	67–72	340
Kluyveromices fragilis	4–25	75	30–42	280

Термоинактивация β-галактозидаз из *Kluyveromyces fragilis* выше 35°C, из *E. coli* и из печени быка выше 50°C и из *Penicillium canescens* выше 57°C происходит по кинетическому механизму необратимой инактивации первого порядка, кинетические зависимости спрямляются в координатах уравнения первого порядка. Эффективные кинетические константы, определяемые в этом случае из экспериментальных данных, характеризуют только период полураспада активного белка и не дают информации о механизме процесса.

При реализации диссоциативного механизма олигомерного фермента определяющей стадией может быть либо обратимая диссоциация активного олигомера на неактивные протомеры, либо необратимая денатурация неактивной молекулы фермента. Процессы денатурации и диссоциации характеризуются различными температурными коэффициентами (энергиями активации), которые можно определить из зависимости эффективной константы скорости процесса от температуры, в координатах уравнения Аррениуса. Такая зависимость для бактериальной β-галактозидазы из *E. coli* в интервале температур 4–52°C приведена на рис. 6. В низкотемпературной области (4–40°C) определяющим процессом является диссоциация активного димера на неактивные мономеры с температурным коэффициентом, соответ-

Таблица 4. Параметры стабильности β-галактозидаз

Источник фермента	$t_{кр}$, °C	$\tau_{инд}$, ч	$t_{инд}$, °C	n
Грибы *Penicillium canescens*	66	>10	57	2
Печень быка	–	6	50	2
Бактерии *Escherichia coli*	40	1.5	45	2
Дрожжи *Kluyveromices fragilis*	28	0	35	2
Дрожжи *Kluyveromyces lactis*	–	0	25	–

Обозначения: $t_{кр}$ – "критическая" температура смены кинетического режима, $\tau_{инд}$ – продолжительность индукционного периода при 40°C, $t_{инд}$ – температура исчезновения индукционного периода, n – число промежуточных стадий без потери активности.

ствующим энергии активации 80 кДж/моль. Энергия активации в высокотемпературной области (40–52°C) составляет 370 кДж/моль и характеризует стадию денатурации. Аналогичные зависимости получены и для β-галактозидаз из грибов *Penicillium canescens* и дрожжей *Kluyveromices fragilis*. Значения определенных нами эффективных энергий активации для этих β-галактозидаз приведены в табл. 3.

Из температурных зависимостей эффективных констант скорости инактивации (рис. 6) можно определить "критическую" температуру смены кинетического режима. Это – абсцисса точки пересечения двух прямых с разными угловыми коэффициентами. В области температур, меньших критической, инактивация определяется в основном диссоциацией активных форм фермента на неактивные. При температурах, превышающих критическую, определяющей для потери ферментом каталитической активности становится стадия денатурации.

Для мономерной β-галактозидазы из печени быка энергия активации в интервале температур 40–55°C составляет 390 кДж/моль, что соответствует стадии денатурации фермента. Столь высокие энергии активации (температурные коэффициенты) свойственны для процессов денатурации и других белковых молекул [16]. В случае β-галактозидазы из *Kluyveromyces lactis* в исследованном интервале температур (25–40°C) зависимость эффективных констант ($k_{1эф}$ и $k_{2эф}$) скорости денатурации от температуры дает величину энергии активации ~100 кДж/моль. Такой температурный коэффициент соответствует процессам диссоциации, например, комплексов фермент–глицерин.

Проведенное исследование показало, что β-галактозидазы из разных источников очень сильно различаются по своей стабильности, их инактивация может соответствовать различным кинетическим механизмам. Анализ полученных результатов позволил определить параметры, характеризующие стабильность ферментов (см. табл. 4). Такими параметрами являются:

1. "Критические" температуры смены кинетического режима инактивации. Чем выше эта температура, тем стабильнее фермент.

2. Минимальное число промежуточных стадий процесса, не сопровождающихся потерей ферментом каталитической активности. Чем больше таких стадий, тем фермент стабильнее.

3. Температуры исчезновения индукционного периода на кинетических кривых термоинактивации. Фермент тем стабильнее, чем выше эта температура.

4. Продолжительность индукционного периода при заданной температуре. Более длительные индукционные периоды, в течение которых происходят скрытые изменения в молекуле фермента, указывают на более высокую стабильность.

Как видно из приведенных в табл. 4 значений параметров стабильности, у всех исследованных нами β-галактозидаз одинаково только число промежуточных стадий процесса, не сопровождающихся потерей каталитической активности ($n = 2$). Наилучшими параметрами стабильности в исследованных нами условиях обладает β-галактозидаза из грибов *Penicillium canescens*. Рассмотренные в данной работе параметры стабильности могут быть использованы и для характеристики стабильности других олигомерных ферментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валенкевич Л.Н., Яхонтова О.И.* // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2005. № 1. С. 97.
2. *Rosaldo J.L., Allen L.H., Solomons N.W.* // Am. J. Clin. Nutr. 1987. V. 45. P. 1457.
3. *Solomonos N.W., Guerrero A.M., Torun B.* // Ibid. 1985. V. 41. № 2. P. 222.
4. *Mayer J., Conrad J., Klaiber I. et al.* // J. Agric. Food. Chem. 2004. V. 52. № 23. P. 6983.
5. *Kim Y.-S., Park C.-S., Oh D.-K.* // Enzyme Microb. Technol. 2006. V. 39. P. 903.
6. *Santos A., Ladero M., Garcia-Ochoa F.* // Ibid. 1998. V. 22. P. 558.

7. *Ladero M., Santos A., Garcia-Ochoa F.* // Ibid. 2006. V. 38. P. 1.

8. *Brady D., Marchant R., McHale A.P.* // Ibid. 1995. V. 17. P. 696.

9. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю.* // Биохимия. 1998. Т. 63. № 3. С. 360.

10. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1841.

11. *Jacobson R.H., Zhang X.-J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.

12. *Пилипенко О.С., Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1130.

13. *Чухрай Е.С.* // Вестн. МГУ. Химия. 1981. Т. 22. № 4. С. 331.

14. *Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2169.

15. *Чухрай Е.С., Полторак О.М., Атякшева Л.Ф., Пилипенко О.С.* // Там же. 2004. Т. 79. № 4. С. 759.

16. *Любарев А.Е., Курганов Б.И.* // Успехи биол. химии. 2000. Т. 40. С. 43.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 991–995

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14

MALATHION INDUCED INHIBITION OF HUMAN PLASMA CHOLINESTERASE FOLLOWED BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY METHOD

© 2008 V. M. Pavelkić*, K. S. Krinulović*, J. Z. Savić*, M. A. Ilić**

*Department of Physical Chemistry, Institute of Nuclear Sciences Vinča, Belgrade, Serbia

**Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

E-mail: vesnap@vin.bg.ac.yu

Received March 5, 2007

The in vitro effect of technical grade malathion was assessed via kinetic parameters of human plasma butyrylcholinesterase (BChE) using N-methylindoxyl acetate as a substrate for BChE. Inhibitor kinetics study demonstrated the existence of biphasic inhibition curve, indicating high and low affinity-binding sites of malathion. The IC_{50} values as calculated from experimental inhibition curves were 1.33×10^{-9} and 1.48×10^{-5} M for high and low affinity-binding site, respectively; from Hill's analysis, 1.29×10^{-9} and 1.38×10^{-6} M. Cornish–Bowden plots and their secondary plots indicated that the nature of the inhibition was of mixed type with predominant competitive character for both affinity-binding sites.

Butyrylholinesterase (BChE) a non-specific cholinesterase, found in plasma and tissues of many vertebrates at varying levels, can hydrolyze esters of choline [1–3]. The physiological function of BChE remains a puzzle. It has no known specific natural substrate although it is capable of hydrolyzing acetylcholine (ACh), but with slower rate of hydrolysis than acetylcholinesterase [4, 5] (AChE). BChE has similar structure to AChE and the action of both enzymes is multi step process. Reaction schemes are similar that involves formation of a reversible enzyme–substrate complex, acetylating of the catalytic site and its rapid hydrolysis into acetic acid, choline and regenerated enzyme [6, 7]. BChE acts as a scavenging enzyme in the detoxication of natural compounds [8]. Organophosphorous compounds (OP), that are mostly used in agriculture as pesticides, inhibit cholinesterase activity [9–11].

Malathion, an organophosphate insecticide commonly used to control mosquitoes and other flying insects is far more toxic to insects than to mammals, but it can be absorbed through the permeable membranes of the human body after inhalation, oral or dermal exposure and is able to damage the nervous and immune systems [12]. The principal toxicological effect of malathion is cholinesterase inhibition. The major metabolites of malathion (mono- and dicarboxylic acid derivatives) and malaoxon as a minor metabolite can also affected cholinesterase activity.

The aim of this work was to investigate the mechanism of technical grade malathion-induced inhibition of BChE, using the sensitive fluorimetric method based on N-methyl-indoxyl acetate as a substrate for BChE determination. The choice of substrate enables to assay quantities of the enzyme in order of 10^{-4} UI/ml of human blood plasma cholinesterase by a direct initial-reaction-rate method as previously reported [13, 14] (the unit of BChE activity is defined as that degrading 1 μmol of substrate per minute at 25°C, pH 7.0). Method of improved kinetic spectrophotometric Ellman procedure based on enzyme-catalysed hydrolysis of tiocholine substrate was used as a control [15–17].

EXPERIMENTAL

Materials and methods

All reagents were of analytical grade. Butyrylthiocholine iodide and N-methylindoxyl acetate were purchased from Fluka Chemika Co. 5,5'-dithiobis-(2-nitro)benzoic acid (DTNB) was obtained from Merck. Heparin (sodium salt) used as anti-coagulant of blood was purchased from Sigma-Aldrich Co. MALATHION E-50, diethyl (dimethoxythiophosphorylthio) succinate, purchased from "Zorka – Šabac" Holding Company as a commercial insecticide, CAS number 121–75–5, technical grade, was used without further purification (95% of purity). The content of malaoxon (malathion oxidation product) was 100 ppm. As it was previously reported malaoxon reflect a similar pattern of inhibition of cholinesterase as malathion, but it is much more potent inhibitor of cholinesterase than malathion [18–21]. Malathion degrades rapidly in the environment. In water solution, at pH 7, malathion is stable for few days [22]. To prevent degradation of malathion and formation of toxic degradation products all solutions were prepared daily.

Blood specimens used to assess the precision and accuracy of the methods and to give a wide range of

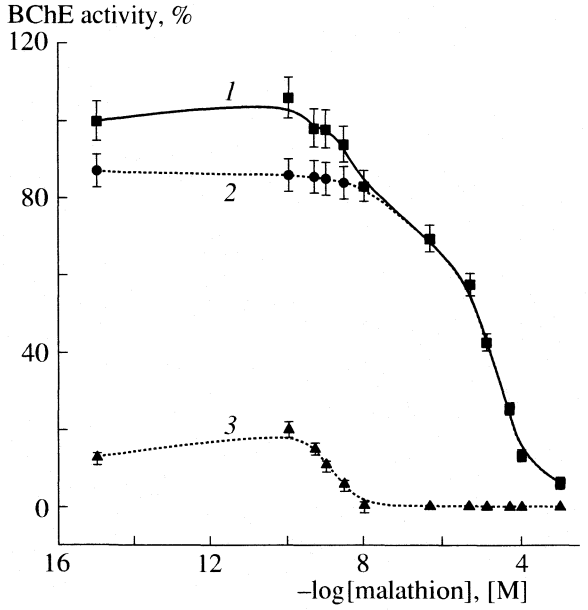


Fig. 1. Biphasic inhibition curves of human plasma BChE by malathion (*1*), low- (*2*) and high- (*3*) affinity parts of the inhibition curve. The IC_{50} values for the low- and high-affinity sites of the inhibition curves were graphically evaluated for both enzymes, 1.48×10^{-5} and 1.33×10^{-9} M respectively.

plasma cholinesterase activity obtained from 20 healthy individuals who had no known exposure to cholinesterase inhibitors. The 120 blood samples used to derive "normal" reference interval obtained from healthy voluntary blood presenters, of both sex, aged from 25 to 50 years. Blood taken by vein puncture was collect into 5 ml tubes containing Na-heparin as anticoagulant. Erythrocytes were separated from plasma by centrifugation (3000 r.p.m, 10 min, 25°C; Tehtnica, Centric 322 PLC centrifuge). 1 ml of plasma was diluted by addition of 10 ml 0.05 M phosphate buffer, pH 7.2.

The spectrophotometric measurements were performed on UV-VIS LKB Spectrophotometer, Biochrom – ULTROSPEC II, and fluorescent excitation and emission spectra on fluorescent spectrometer PERKIN-ELMER, 3000.

Substrate characterization

Fluorescent excitation and emission spectra of 2 mM N-methylindoxyl acetate were recorded in phosphate buffer at pH 7.2. Fluorescent excitation spectra showed two maxima at 395 and 425 nm. Emission spectra were obtained with excitation at λ_{ex} = 395 nm produced maximum at λ_{em} = 485 nm. The intensity of fluorescent emission, I_f, which is consequence of spontaneous hydrolysis of N-methylindoxyl acetate, was followed at 485 nm and linear function of I_f vs. time was observed in the concentration range from 5×10^{-5} to 3×10^{-3} M of N-methylindoxyl acetate. The rate of the fluorescent reaction is proportional to the fluorescence quantum yield (Φ_F) i.e. to the ratio of photons absorbed to photons emitted through fluorescence. To simplify further calculation of butyrylcholinesterase activity, we approximated the fluorescent quantum yield of the reaction with the correlation between emission and absorption. Quotient between slopes of the emission and absorption lines gave the proportional factor F, calculated as:

$$F = \text{slope}_{em}/\text{slope}_{ex} = 4.5 \times 10^3/25.5 \times 10^3 = 0.176. \quad (1)$$

For further butyrylcholinesterase activity determination, we used this value.

Separated plasma from whole blood was diluted with 154 mM NaCl (1:10) and 0.1 ml was used for further analysis. Working solution also contained 0.1 ml of 10 mM N-methylindoxyl acetate and 1.8 ml phosphate buffer (pH 7.2). After excitation at 395 nm, the change in characteristic fluorescent emission was measured at 485 nm and activity was calculated by the equation:

$$a_{BChE} = (\Delta I_f/\Delta t)F \times 10, \quad (2)$$

where a_{BChE} (in UI/ml of plasma) is activity of BChE, F = 0.176 is proportional factor and factor 10 was applied because of sample dilution. As a reference method for evaluation of the enzymatic activity the improved Ellman procedure [17, 23] based on enzyme-catalyzed hydrolysis of tiocholine substrate was used.

The "normal" reference interval for BChE activity, determined by fluorimetric method, was ranged from 3.12 ± 0.31 to 6.27 ± 0.63 UI/ml. These results are the mean of three independent determinations. Comparison between activities obtained by these two procedures, performing a two-population (paired) t-test at confidence level 95%, showed the agreement between two methods.

RESULTS

The interference of malathion in concentration range from 1×10^{-10} to 1×10^{-3} M with the activity of serum BChE from human blood was determined using the fluorimetric method. The results presented in Fig. 1 showed that malathion induced the inhibition of BChE activity in a concentration-dependent manner. Biphasic inhibition profile of BChE activity indicated the existence of two different affinity-binding sites of inhibitor toward malathion, i.e. high-affinity site (region of lower inhibitor concentrations) and low-affinity site (region of higher inhibitor concentrations).

The activity vs. malathion concentration plot therefore represents the sum of two overlapping sigmoid curves, separated by the plateau. The results of mathematical analysis of experimental data are presented in Fig. 1. During data processing, it was assumed that the mass action principle was obeyed. The experimental data were fitted by non-linear regression analysis using EZ FIT [24]. The computer program was set up for the

analysis of the data, assuming the two-site model fit. In the first approximation the half-maximum inhibition concentrations (IC_{50} values) for the high- and low-inhibitor affinity sites, respectively, were calculated by fitting the experimental results to the sum of two sigmoid curves. The theoretical curves for high- and low-affinity sites are presented in Fig. 1 (short-dot curves). The activity of the high-affinity site was obtained by subtracting the calculated low-affinity values from the experimental data. Mathematical analysis of the experimental points gave IC_{50} values (inhibitory concentration that induced inhibition of 50% enzymatic activity) 1.33×10^{-9} and 1.48×10^{-5} M for the high- and low-affinity inhibitory sites, respectively. The contribution of high- and low-affinity-binding sites of BChE toward malathion of the overall specific BChE activity accounted, are about 15 and 85% respectively.

The Hill analysis of the separated inhibition curves was also done [25, 26]. Plots for low- and high-affinity inhibitory sites are presented at Fig. 2 (A and B). IC_{50} values obtained by Hill analysis were 1.38×10^{-6} M for low- and 1.29×10^{-9} M for high-affinity sites, and are close to the same values obtained from the analysis of the inhibitory curve. Hill analysis yielded a value of the Hill coefficient $n = 0.39$ for low and $n = 2.70$ for high-affinity site.

To evaluate the nature of BChE inhibition induced by malathion, kinetic parameters, K_m and V_{max}, were determined by varying the concentration of N-methylindoxyl acetate from 0.22 to 3.00 mM. The effect of malathion on the kinetic properties of BChE was determined in the presence of the inhibitor in concentration interval from 1×10^{-10} to 1×10^{-3} M. The dependence of the initial reaction rate vs. substrate concentration in the presence and absence of malathion exhibited typical Michaelis–Menten kinetics [25]. Kinetic constants, K_m and V_{max}, were determined from the experimental data. The results obtained from Lineaweaver – Burk plot (not shown) at variety of different inhibitor concentrations are presented in Table 1. As can be seen, increasing of malathion concentration decreased V_{max} values for 16.8–94% and simultaneously caused the change of apparent enzyme affinity for substrate.

Figure 3 represents the Cornish–Bowden plot of [N-methyl-indoxyl-acetate]/V against malathion concentration [27, 28]. At different [S] values plots yield a series of straight lines where the [I] coordinate of the common intersection point yields $-K_{iu}$ (uncompetitive inhibition constant), in accordinance with the equation

$$V = \frac{V_{max}[S]}{K_m(1 + [I]/K_{ic}) + [S](1 + [I]/K_{iu})}, \qquad (3)$$

in which V is the velocity of the reaction in a presence of the inhibitor, V_{max} is the maximum velocity, K_m is the Michaelis constant, and K_{ic} (dissociation constant of the enzyme-inhibitor complex) and K_{iu} (dissociation constant of the enzyme–inhibitor–substrate complex)

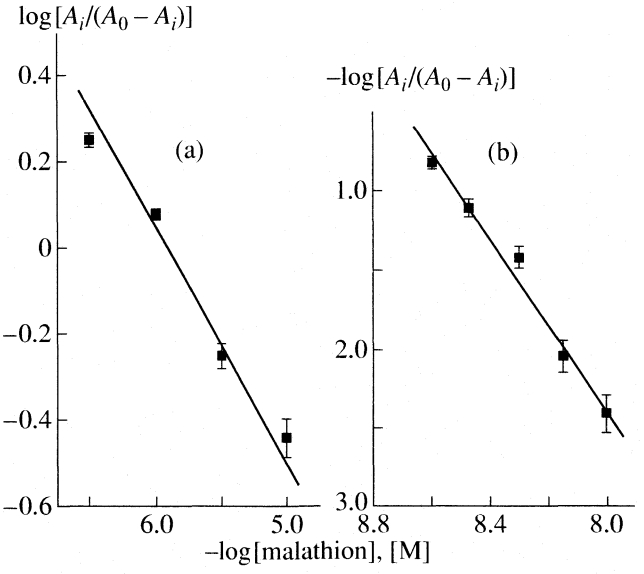


Fig. 2. Hill's plots of malathion inhibition of human plasma BChE at low- (a) and high- (b) affinity part of the inhibition curve; A_0 and A_i denote the BChE activity in the absence and in the presence of the inhibitor at indicated concentrations.

are competitive and uncompetitive inhibition constants respectively [27, 28].

Any line in a plot [N-methylindoxyl acetate]/V vs. malathion concentration is represent with the transformed equation (3), i.e.

$$\frac{[S]}{V} = \frac{K_m}{V_{max}}\left(1 + \frac{[I]}{K_{iu}}\right) + \frac{[S]}{V_{max}}\left(1 + \frac{[I]}{K_{ic}}\right). \qquad (4)$$

Any individual line intersects the horizontal axis at a value $-IC_{50}$ (Fig. 3), i.e. the IC_{50} value changes with the respect to a change of the substrate concentrations. For

Table 1. Effect of malathion on the K_m and V_{max} of Human Plasma BChE

[Malathion], M	K_m, mM	V_{max}, μM/min	a, %
0	0.350 ± 0.031	0.102 ± 0.005	100.0
10^{-10}	0.349 ± 0.034	0.108 ± 0.005	106.0
1×10^{-8}	0.358 ± 0.031	0.085 ± 0.004	83.2
1×10^{-7}	0.373 ± 0.030	0.071 ± 0.003	69.4
1×10^{-6}	0.374 ± 0.030	0.044 ± 0.003	42.8
1×10^{-5}	0.376 ± 0.030	0.026 ± 0.002	25.6
1×10^{-4}	0.385 ± 0.029	0.013 ± 0.002	13.4
1×10^{-3}	0.384 ± 0.029	0.006 ± 0.001	6.0

Note: The K_m and V_{max} were determined by their respective regression equations. The values a are expressed as a mean percentage of enzyme activity relative to the corresponding control value, from at least three independent measurements performed in triplicate.

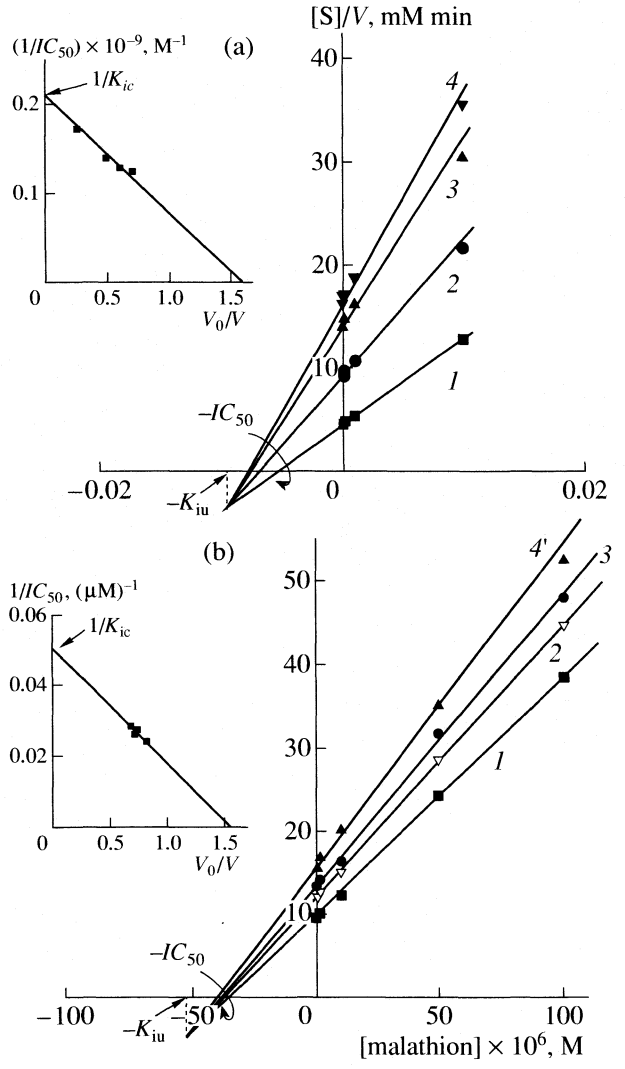


Fig. 3. Inhibition of BChE for high- (a) and low- (b) affinity binding site at different N-methylindoxyl acetate concentrations (*1* – 0.50, *2* – 1.00, *3* – 1.50, *4'* – 1.75, *4* – 2 mM). Inset – determination of the inhibition constants and the inhibition type from the dependence of IC_{50} on V_0/V. As the line in the secondary plot intersects the abscissa axis at a value grater than 1, it shows that malathion acts as a mixed inhibitor with predominant competitive component; slope is equal $1/K_{iu} - 1/K_{ic}$.

both affinity binding site of malathion on BChE (low and high) the value of K_{ic} was determined from the plots $1/IC_{50}$ against V_0/V according to the equation [28]

$$\frac{1}{IC_{50}} = \frac{1}{K_{ic}} + \frac{V_0}{V}\left(\frac{1}{K_{iu}} + \frac{1}{K_{ic}}\right), \qquad (5)$$

where V_0/V is the normalized rate of the uninhibited reaction, i.e. the "relative velocity" [29].

These plots are straight lines with slope ($1/K_{iu} - 1/K_{ic}$) and intercept $1/K_{ic}$ on the ordinate (Fig. 3 insets). Inhibition constants and IC_{50} values for low- and high-affinity binding sites are presented in Table 2.

DISCUSSION

The present study showed that tehnical grade malathion inhibited serum BChE in a dose dependent manner [12]. Moreover, the present study confirmed the existence of two inhibitory processes, assuming the low- ($IC_{50} = 1.48 \times 10^{-5}$ M) and high- ($IC_{50} = 1.33 \times 10^{-9}$ M) affinity binding sites for malathion. The degree of cooperatives of an enzyme is commonly quantifies by reference to a Hill plot. The Hill plot is straight over a wide range of malathion concentrations (Fig. 2).

The Hill coefficient (n) is useful for comparing the properties of enzymes, but it is not derive from a physical model and does not have a simple physical meaning of the number of binding site per molecule of enzyme. The coefficients evaluated from Hill analysis [27] of the low- and high-affinity part of the inhibition curve full field the relation $1 < n < 3$. According to values of Hill coefficients one can conclude that there is the cooperative binding of malathion to high affinity part of BChE molecule ($n = 2.70$), i.e. inhibitor binding increases the affinity of BChE for further inhibitor binding. On contrary, the n value below one, for low-affinity binding site ($n = 0.39$), confirmed the negative cooperatives of malathion induced inhibition, i.e. malathion reduces affinity of enzyme for subsequent inhibitor binding.

Kinetic analysis of the substrate dependence of BChE activity, in the presence and absence of malathion, revealed mixed nature of enzyme inhibition. Dependence of initial velocity vs. substrate concentration in the presence of various malathion concentrations showed that malathion induced decreasing of V_{max}, with change of parent affinity for substrate (K_m) (Table 1). Inhibitory constants K_{ic} (dissociation constant of the enzyme–inhibitor complex) and K_{iu} (dissociation constant of the enzyme–inhibitor–substrate complex) and IC_{50} for both affinity-binding sites were determined for any individual substrate concentration according the procedure proposed by Cornish–Bowden [27, 28]. For high affinity, binding site mixed inhibition with predominantly competitive component was found. The common intersection point that represents inhibitory constant K_{iu} is below the axis in the plot [S]/V vs. [I], and interception points on abscise that represents IC_{50} for particular substrate concentration increases with [I]. Calculated inhibitory constants are $K_i = 9.56 \times 10^{-9}$ M, $K_{ic} = 4.22 \times 10^{-9}$ M, and $K_{iu} = 9.58 \times 10^{-9}$ M. The $K_{ic} < K_{iu}$ and inhibition is with predominant competitive component (Fig. 3). For low affinity binding site calculated values of inhibitory constants are $K_i = 5.13 \times 10^{-5}$ M, $K_{iu} = 5.23 \times 10^{-5}$ M, and $K_{ic} = 1.98 \times 10^{-5}$ M. The $K_{ic} < K_{iu}$ and inhibition is with predominant competitive component (Fig. 3b). As the lines in the secondary plots shown in the insets of Fig. 3 intersect the abscissa axis at the value grater than unity [28], it shows that malathion acts as a mixed inhibitor with a predominantly competitive component.

Table 2. Effect of malathion on IC_{50} of Human Plasma BChE at high- (I) and low- (II) affinity binding sites

[S], mM	$IC_{50} \times 10^9$, M (I)	$IC_{50} \times 10^5$, M (II)
0.50	5.77	5.78
1.00	7.23	7.13
1.50	7.69	7.65
2.0	8.04	7.97

Note: The values IC_{50} were determined from plots [S]/V vs. [I] against V_0/V. Each point represents the mean of three determinations.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by Ministry of Science and Environmental Protection of the Republic of Serbia, Project No. 142025.

REFERENCES

1. W.O. Foye, T.O. Lemke and D.A. Williams, *Principles of Medicinal Chemistry*, 4th ed. (Williams & Wilkins, N.Y., 1995).
2. K. MacPhee-Quigley, P. Taylor and S. Taylor, J. Biol. Chem. **260**, 12185 (1985).
3. N. Teitz, *Fundamentals of Clinical Chemistry* (WB. Saunders Co., Philadelphia, 1982), p. 643.
4. J.C. Lee, J.A. Harpst, Biochemistry, **12**, 1622 (1973).
5. E. Scott, R. Powers, Nature New Biol., **83**, 236 (1972).
6. A. Silver, *The Biology of Cholinesterases* (North Holland Publishing Co. Ltd., Amsterdam, 1974), p. 426.
7. J.B. Wilson, F. Bergmann and D. Nachmanshon, J. Biol. Chem., **186**, 781 (1950).
8. J. Massoulie, L. Pezzementi, S. Bon, E. Krejci and F.M. Vallette, Prog. Neurobiol., **41**, 31 (1993).
9. T.C.M. Kwong, Ther Drug Monit., **24**, 144 (2002).
10. M.A. Gallo, N.J. Lawryk, In W.J.Jr. Hayes and E.R.Jr. Laws, Handbook of Pesticide Toxicology, Organic phosphorus pesticides, Eds. (Academic Press, N.Y., 1991), p. 917.
11. M.T. Helen, Ecotoxicology, **8**, 369 (1999).
12. W.N. Aldridge, J.W. Miles, D.L. Mount, R.D. Verschoyle, Arch. Toxicol, **43**, 95 (1979).
13. G.G. Guilbault, *Practical fluorescence, Theory, Methods and Techniques* (Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1973), p. 354.
14. G.G. Guilbault, D.N. Kramer, Anal. Chem., **37**, 120 (1965).
15. G.L. Ellman, K.D. Courtney, V.J. Andre, R.M. Featherstone, Biochem. Pharmacol. **7**, 88 (1961).
16. P.M. George, M.H. Abernethy, Clin. Chem., **29**, 365 (1983).
17. K.B Augustinson, H. Eriksson, Y. Faijersson, Clin. Chim. Acta, **89**, 239 (1978).
18. C.E. Berkman, D.A. Quinn, C.M. Thompson, Res. Toxicol., **6**, 724 (1993).
19. O.P. Rodriguez, G.W. Muth, C.E. Berkman, K. Kim, C.M. Thompson, *Bill.* Environ. Contam. Toxicol., **58**, 171 (1997).
20. D.L. Ryan, T.R. Kukuto, *Pestic.* Biochem. Physiol., **23**, 413 (1985).
21. N. Umetsu, F.H. Grose, R. Allahyary, S. Abu-El-Hay, T.R. Fukuto, J. Agric. Fiid Chem., **4**, 946 (1977).
22. M. Bavcon, P. Trebse, L. Zupancic-Kralj, Chemosphere, **50**, 595 (2003).
23. I.H. Segel, *Enzyme kinetics* (Wiley Interscience, N.Y., 1975), p. 101.
24. F.W. Perrella, Anal. Biochem., 437 (1988).
25. D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry* (John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1995), p. 217.
26. J. Blasiak, Z. Naturforsh, **50**, 660 (1995).
27. A. Cornish-Bowden, Biochem. J., 137 (1974).
28. A. Cortes, M. Cascante, M.L. Cardenas, A. Cornish-Bowden, Biochem. J., 263 (2001).
29. M. Dixon and E.C. Webb, *Enzymes*, 3rd edition (Longmans, London, 1979), p. 339.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 996–998

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12

ГИДРАТАЦИЯ СЛАБООСНОВНОГО АНИОНООБМЕННИКА MG-1 В ОСНОВНОЙ И ЦИТРАТНОЙ ФОРМАХ

© 2008 г. Ю. А. Жиброва, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: uzhnaya_sanosil@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.

Методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии исследована гидратация слабоосновного анионообменника MG-1 в основной и цитратной формах. Установлено, что ионообменник в OH^--форме содержит наибольшее количество воды разной степени связанности.

Общая мощность предприятий по производству лимонной кислоты составляет 12.0 тыс. т, однако с учетом тенденции в развитии мирового рынка подкислителей на среднесрочную перспективу для нужд России потребуется не менее 23.0 тыс. т пищевой лимонной кислоты, т.е. как минимум ее производство должно быть удвоено [1].

Одна из стадий в технологической схеме производства лимонной кислоты – ионный обмен с использованием гранульных ионообменников. Для интенсификации процесса ионного обмена необходимо знание физико-химических свойств ионообменников. На свойства ионообменников влияют содержание и состояние в них воды. Величина влагоемкости как эксплуатационного свойства ионообменников играет важную роль, так как от нее зависит скорость диффузии проникающих частиц, а следовательно, равновесие и кинетика протекающих процессов, что существенно влияет на скорость и качество технологических процессов.

Цель данной работы – изучение гидратации слабоосновного анионообменника MG-1 в основной и лимоннокислой формах до работы в производстве и после 50 циклов. В задачи работы входила оценка гидратации слабоосновного анионообменника MG-1 при 25°C методом ИК-спектроскопии и методом оптической микроскопии.

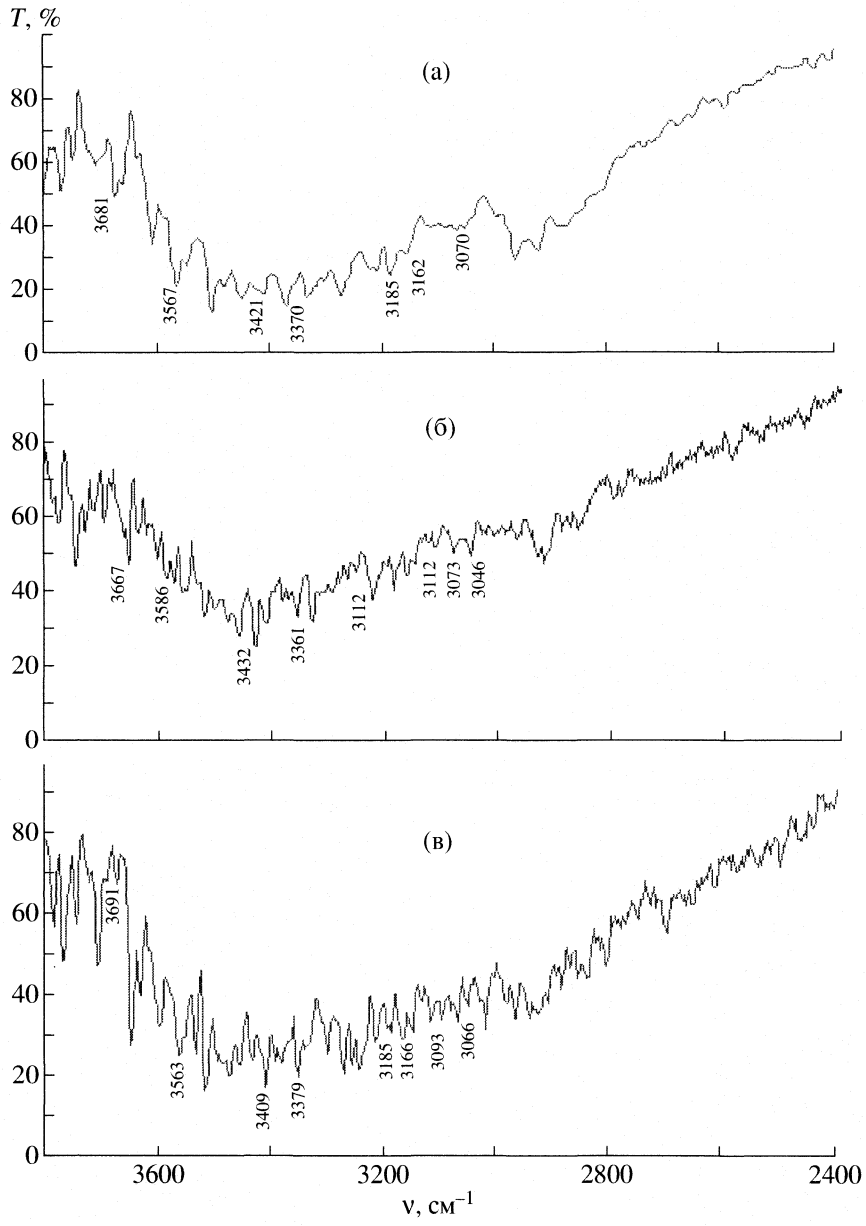
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку ионита к исследованиям осуществляли по ГОСТу-17553-72, затем его переводили в необходимые ионные формы. Ионообменник тщательно измельчали и перемешивали с порошком бромида калия в соотношении 1:100, полученную смесь прессовали в таблетки [2]. ИК-спектры снимали на приборе "ИнфраЛюм ФТ-01". Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные [3; 4, стр. 7, 203; 5, стр. 49; 6, стр. 115, 119, 190]. В работе также применяли метод оптической микроскопии, позволяющий определить размеры гранул анионообменников в различных условиях. Для этого образцы гранул помещали в специальные кюветы. Фотографирование проводили в проходящем свете цифровой фотокамерой Creativ через окуляр микроскопа марки NU 2E. Полученные электронные фотографии обрабатывали с помощью программы ФемтоСкан [7]. Объект исследования – гелевый низкоосновный анионообменник MG-1 ("Resindion" S.R.L.) с акрилат-дивинилбензольной матрицей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание и состояние воды в ионообменниках оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства. Гидратация, в свою очередь, определяется структурой ионообменников и природой сорбированных ионов [8, стр. 7]. Существуют различные методы исследования гидратации ионообменников. Некоторые из них характеризуют суммарное содержание воды в двух фазах, другие позволяют оценить гидратацию дискретно в каждой из фаз или только в одной из них. Метод ИК-спектроскопии позволяет определить содержание воды главным образом в гелевой фазе, так как при приготовлении образцов в виде таблеток происходит разрушение крупных пор, полостей и дефектов в структуре.

Для оценки гидратационных свойств гелевой фазы ионообменника MG-1 использовали полосы валентных колебаний OH-групп в области 3700–3000 $см^{-1}$ (рисунок), наиболее чувствительные к модификации водородной связи. Содержание воды оценивали на основе сравнения отношения интенсивности полос молекул воды к интенсивности полос при 721–640 $см^{-1}$ (маятниковые колебания CH_2-групп). Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что OH^--форма содержит больше молекул воды разной степени связанности, чем цитрат-формы до и после 50 циклов работы ионо-



Области валентных колебаний ИК-спектров анионообменника MG-1 в OH^--форме (а), цитратной форме (б), цитратной форме после 50 циклов работы (в) при 298 K.

обменного материала в производственном процессе (Citr и $Citr_{50}$ соответственно).

Метод ИК-спектроскопии позволяет проследить специфическое влияние лимонной кислоты на гидратацию гелевой фазы ионообменника. В результате сорбции изменяется вид спектра анионита MG-1 в OH^--форме. При этом содержание слабосвязанной воды (3693–3680 $см^{-1}$) уменьшается для аминокислотных форм в ряду $OH^- > Citr > Citr_{50}$ с уменьшением относительной интенсивности в минимумах пропускания. В этом же ряду происходит увеличение смещения частоты валентных колебаний в сторону меньших волновых чисел.

Содержание прочносвязанных молекул воды может быть оценено по интенсивности колебаний, проявляющихся в области 3200–3120 $см^{-1}$ ($H_2O...COO^-$), 3380–3360 $см^{-1}$ ($NH_3^+....H_2O$) [2, 5], а также колебаний ассоциатов вода–вода (3440–3400 $см^{-1}$). Для всех этих областей OH- и $Citr_{50}$-формы располагаются в аналогичный ряд: $OH^- > Citr > Citr_{50}$. Менее всего гидратировна цитратная форма анионообменника, работавшего в производстве. Для нее наблюдается наибольшее смещение частоты по сравнению с другими исследованными нами формами в рассмотренных областях спектра. Это также может быть связано и с произ-

Таблица 1. Относительные интенсивности минимумов пропускания ($см^{-1}$) для различных ионных форм анионообменника MG-1 при 298 K

Форма	3693–3680	3587–3533	3440–3400	3380–3360	3200–3120
OH^-	2.1	3.3	3.3	3.5	3.1
Citr	1.4	2.0	2.4	2.2	1.6
$Citr_{50}$	0.9	2.0	2.3	2.1	1.4

Таблица 2. Диаметры (d, мм) гранул анионообменника MG-1

Форма	На воздухе	В воде
OH^-	1.980 ± 0.001	2.231 ± 0.002
Citr	1.895 ± 0.001	2.025 ± 0.003
$Citr_{50}$	1.213 ± 0.003	1.259 ± 0.001

водственным циклом, в котором работает анионообменник. Одна из явных причин – рабочие циклы ионообменного материала, включающие процесс регенерации и сам производственный процесс, что приводит с каждым последующим циклом к частичной деструкции матрицы.

В работе также применяли метод оптической микроскопии, позволяющий определить размеры гранул анионообменника MG-1 в различных условиях. Определение объема набухающей ионообменной смолы, т.е. измерение диаметра гранулы смолы при контакте ее с раствором, является достаточно удобным и точным [9, стр. 36]. Метод микрофотографирования дает возможность проследить за изменениями объема гранулы в зависимости от ионного состава, позволяет изучить кинетику набухания ионообменников при переходе их из одной ионной формы в другую. Диаметры исследованных гранул представлены в табл. 2.

Полученные результаты показали, что гранулы анионообменника в OH^--форме набухают на 12.6%, в цитратной – на 6.8% (так как ионообменник уже содержит сорбированную лимонную кислоту), в цитратной после 50 циклов работы в производстве – на 3.8% по сравнению с воздушно-сухим состоянием. Ионообменник, работавший в производстве, способен к меньшему набуханию из рассмотренных объектов, поскольку в процессе очистки растворов лимонной кислоты он подвергается различным воздействиям, приводящим к изменению его структуры и, следовательно, физико-химических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. На мировом рынке лимонной кислоты останутся только крупные игроки http://www.ikar.ru/articles/18.html
2. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
3. *Дехант И., Данц Р., Киммер В. и др.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. В.В. Архангельского под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 471 с.
4. *Збинден В.* Инфракрасная структура высокополимеров / Пер. с англ. М.А. Макаревича, Э.Ф. Олейника под ред. Л.А. Блюменфельда. М.: Мир, 1966. 356 с.
5. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Пер. с англ. Ше Мидона под ред. Ю.Н. Чиргадзе. М.: Мир, 1972. 406 с.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина под ред. Д.Н. Шигорина. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
7. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" – Moscow: Advanced Technologies Center, http://www.nanoscopy.net.
8. *Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В.* Электрохимия ионообменников. Новосибирск: Наука, 1973. 200 с.
9. *Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А.* Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1999. 173 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 5, с. 999–1000

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛЛУРИДА СУРЬМЫ Sb_2Te_3

© 2008 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail: ms@ms.miee.ru; pcfme@miee.ru

Поступила в редакцию 29.03.2007 г.

Проанализированы литературные данные по теплоемкости твердого теллурида сурьмы в интервале 53–895 K. Измерена теплоемкость Sb_2Te_3 на калориметре ДСМ-2М в интервале 350–700 K. Предложено уравнение температурной зависимости и рассчитаны термодинамические функции Sb_2Te_3 для интервала 298.15–700 K.

Теллурид сурьмы обладает полупроводниковыми свойствами, используется как материал для термоэлементов, применяется в инфракрасной и лазерной технике.

В системе Sb–Te образуется одно соединение Sb_2Te_3 с конгруэнтной точкой плавления. По данным [1] стехиометрическое соединение Sb_2Te_3 существует только при температурах, близких к линии ликвидуса, и совпадает с положением максимума температуры плавления (894.75 K). От температуры плавления и до 693 K наблюдается область твердого раствора достаточно сложной конфигурации с максимальной протяженностью в сторону сурьмы ~0.8 ат.%. Ниже 693 K область гомогенности сужается и теллурид практически соответствует формуле $Sb_{2.05}Te_3$ [1].

В [2, 3] исследована низкотемпературная теплоемкость теллурида сурьмы при 80, 53–300 K соответственно. Результаты измерений высокотемпературной теплоемкости в различных температурных интервалах (715–913, 313–1023) представлены в [4, 5]. Данные работ [2–5] отражены на рисунке. Как видно, результаты [4], полученные в области предплавления, резко отличаются от данных работы [5]. По-видимому, это связано с изменением стехиометрического состава области гомогенности Sb_2Te_3 в интервале 673–895 K [1].

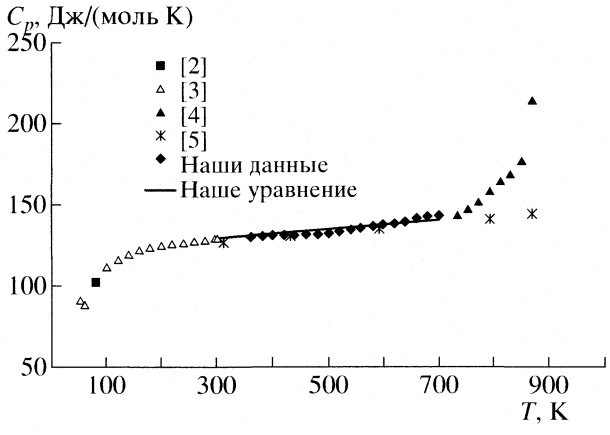
Нами измерена теплоемкость теллурида сурьмы методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 350–700 K на приборе ДСМ-2М. Методика нашей работы подробно описана в работе [6].

Для измерения использовали образец Sb_2Te_3, полученный нагреванием стехиометрических количеств Sb и Te "ос.ч." в запаянных кварцевых ампулах, откаченных до 10^{-4} мм рт. ст. до температуры, на 50 K превышающей температуру плавления. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи.

Точность измерений теплоемкости на приборе ДСМ-2М составляет 3%. Наблюдаемое отклонение от стехиометрии теллурида сурьмы ниже 693 K, как уже отмечалось выше, может быть представлено формулой $Sb_{2.05}Te_3$. Такое отклонение дает изменение теплоемкости ~2%, т.е. при нашем способе измерения C_p является несущественным. Полученные нами результаты по значениям C_p представлены в табл. 1 и на рисунке. Используя наши данные и C_{p298} = 128.7 Дж/(моль K) [3] получена зависимость:

$$C_p = 120.3 + 28.0 \times 10^{-3}\, T.$$

Расчеты проводили с помощью программы Sigma Plot. Зависимость теплоемкости от температуры, предложенная в справочнике [7], по сравнению с нашими данными завышена (C_p = 112.88 + + 53.0 × 10^{-3} T), так как для ее расчета использовали C_{p298} из [3] и C_p при 800 K из [4].



Температурная зависимость теплоемкости твердого теллурида сурьмы.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости Sb_2Te_3 в Дж/(моль K)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
360	130.0	480	131.3	600	137.1
380	130.1	500	131.6	620	138.0
400	130.2	520	132.2	640	139.1
420	130.6	540	133.5	660	141.3
440	130.8	560	134.7	680	142.0
460	131.0	580	136.1	700	143.2

Таблица 2. Термодинамические функции Sb_2Te_3, $H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 30848$ Дж/моль

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль K)	Φ'_T, Дж/(моль K)
298.15	128.6	–	246.4	246.4
400	131.5	14264	284.7	248.6
500	134.3	28814	314.3	256.7
600	137.1	43924	339.0	265.8
700	139.9	59594	360.4	275.3

При расчете термодинамических функций Sb_2Te_3 брали значения $S_{298} = 246.4$ Дж/(моль K) и $H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 30848$ Дж/моль, приведенные в [8] на основании экспериментальных данных [3] (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порецкая Л.В., Абрикосов Н.Х., Глазов В.М.* // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 5. С. 1196.
2. *Гультяев П.В., Петров А.В.* // ФТТ. 1959. Т. 1. № 3. С. 368.
3. *Жданов В.М.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 9. С. 2388.
4. *Howlett B.N., Misra S., Bever M.B.* // Transaction AIME. 1964. V. 230. № 6. P. 1367.
5. *Меджидов Р.А., Расулов С.М.* // Прикладная физика твердого тела. Сб. научн. сооб. Махачкала, 1973. С. 133.
6. *Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
7. *Mills K.C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides and Tellurides. L.: Butter worths, 1974.
8. *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 254 с.

Сдано в набор 16.11.2007 г. Подписано к печати 06.03.2008 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 7.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.9 Бум. л. 12.5
Тираж 294 экз. Зак. 129

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