

Том 83, Номер 8

ISSN 0044-4537

Август 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 8 2009 Август

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 8, 2009

Естественная гомохиральность элементарных частиц и метеоритная бомбардировка как возможный источник добиологической молекулярной хиральности <i>В. А. Даванков</i>	1405
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>о</i> -бензосемихинон)кобальта <i>А. В. Арапова, М. П. Бубнов, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. А. Скородумова, Н. Н. Смирнова</i>	1417
Проблемы взаимного согласования термодинамических данных <i>А. Н. Корнилов, В. А. Титов</i>	1422
О проблеме перечисления фазовых диаграмм <i>В. И. Косяков, В. А. Шестаков, Е. В. Грачёв</i>	1427
Термодинамические свойства дельта-лактонов <i>В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева</i>	1433
Энтальпии образования твердых растворов замещения $Pg_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Е. А. Гудилин</i>	1442
Межфазное натяжение на границе расслаивающихся расплавов фторида лития с галогенидами цезия <i>В. П. Степанов, И. В. Рукавишников, В. Н. Локетт</i>	1447
Термодинамические свойства бис-(η^6 - <i>о</i> -ксилол)хром(I) фуллерида в области от $T \rightarrow 0$ до 340 К <i>А. В. Маркин, В. А. Рученин, Н. Н. Смирнова, Г. В. Маркин, Ю. А. Шевелев, В. А. Куропатов, Г. А. Домрачев</i>	1451

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика разложения озона в воде, влияние рН и температуры <i>Б. Г. Ершов, П. А. Морозов</i>	1457
Гидрохлорирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии нанокмппозитов металл-углерод на основе никеля, палладия и железа <i>Е. С. Локтева, С. А. Качевский, А. О. Туракулова, Е. В. Голубина, В. В. Лунин, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, А. А. Мысик</i>	1463

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурные зависимости и способы функционального представления скорости магнитной релаксации протонов в водных растворах электролитов <i>Н. А. Мельниченко, В. И. Чижик, А. С. Выскребенцев, А. В. Тювеев</i>	1471
Влияние структуры макроцикла на сольватацию неплоских порфиринов в органических растворителях <i>Д. Б. Березин, А. С. Семейкин, М. Б. Березин</i>	1480
Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров <i>Н. Б. Феропонтов, М. Г. Токмачев, А. Н. Гагарин</i>	1487
Зависимость осмотического коэффициента от состава многокомпонентных растворов <i>А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский</i>	1493
Molar Volumes, Viscosity and Isentropic Compressibility of Some Primary Monoalkanols Solutions in Aqueous N,N-Dimethylformamide <i>М. N. Roy, R. Chanda and G. Ghosh</i>	1499

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Взаимодействие комплексов $\text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+$ ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_{13}\text{H}_9$) с молекулой этилена.
Исследование методом функционала плотности
Л. Ю. Устынюк, Э. А. Фущман, С. С. Лалаян 1510
- Фотоиндуцированные превращения производных азиридина
в жидкокристаллических матрицах
*А. И. Збруев, В. Д. Паникарская, Н. А. Касян, Л. Н. Завора,
Л. Н. Лисецкий, С. М. Десенко, В. А. Чебанов* 1518
- Theoretical Studies on the Alkylidene Germolenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$
and Its Insertion Reaction with $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CH}_3$)
Xiaojun Tan, Weihua Wang, Ping Li, Fei Liu 1523
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Окисление изопропилбензола в присутствии нанопорошков меди
Т. А. Федущак, Н. В. Сизова, Л. М. Величкина 1531
- Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана
М. П. Федотова, Г. А. Воронова, Е. Ю. Емельянова, Н. И. Радищевская, О. В. Водянкина 1539
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Конверсия изотопообогатенного по ^{12}C монооксида углерода в метан
*А. А. Артюхов, Я. М. Кравец, Ал. А. Артюхов,
А. Е. Брыксин, И. П. Гнидой, А. Л. Устинов* 1544
- Теоретический анализ сорбции комплексонов на сульфокатионитах
при вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова 1548
- Поляризационный эффект при сорбции и удерживании сорбатов
в газовой хроматографии
*Н. М. Хамалетдинова, О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин,
Я. И. Яшин, Т. И. Лопатина, М. П. Шурьгина* 1553
- Application of Br-82 as a Radioactive Tracer Isotope
to Study Bromide Ion-isotopic Exchange Reaction
in Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite-161
R. S. Lokhande, P. U. Singare, S. R. D. Tiwari 1558
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Кинетические модели роста стволовых клеток
Ю. А. Ершов 1564
- Физико-химические особенности железопорфиринсодержащих электродов
в биомиметических сенсорах каталазного и пероксидазного типов
Н. А. Сардарлы, Т. М. Нагиев 1570
- Бесконтактное измерение теплофизических и оптических
параметров биологических тканей и материалов
методом лазерной ИК-радиометрии
А. В. Кондюрин, А. П. Свиридов, М. В. Обрезкова, В. В. Лунин 1575
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узком канале
М. А. Маргулис, В. Н. Пильгунов 1585
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамическая причина расслоения молекулярных смесей
под давлением и детонационный синтез алмаза

С. С. Бацанов

1591

Совместная растворимость оксидов меди и цинка
в аммиачно-аммонийных растворах

А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким, Ю. И. Якунин

1594

ДИСКУССИИ

О некоторых ошибочных гипотезах в кинетике цепных процессов

Н. М. Рубцов

1598

УДК 539.1+541.632

ЕСТЕСТВЕННАЯ ГОМОХИРАЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И МЕТЕОРИТНАЯ БОМБАРДИРОВКА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК ДОБИОЛОГИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ

© 2009 г. В. А. Даванков

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: davank@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2008 г.

Изложена новая гипотеза, предполагающая, что сверхвысокоскоростные (СВС) удары метеоритов и соударения иных космических тел служат универсальным источником добиологической органической материи в нерацемической форме. Гипотеза объединяет концепцию Даванкова о том, что элементарные частицы представляют собой гомохиральный комплект строительных элементов материи, с результатами Манагадзе по синтезу органических молекул в плазменном факеле, генерированном воздействием лазерного луча на твердую мишень (указанная система является адекватной моделью плазменного факела, генерируемого СВС-ударом метеоритов). Приведены новые аргументы в поддержку представления о естественной хиральности электронов и фотонов. Обсуждена хиральность комбинации сильных магнитных и электрических полей в плазменном факеле, которая также могла бы вызывать дисбаланс энантиомеров молекул, синтезируемых в факеле из гомохирального комплекта атомных и субатомных единиц.

Хорошо известен тот факт, что все белки животных и растительных организмов на земле построены из аминокислот L-конфигурационного ряда, а все нуклеиновые кислоты и многочисленные полисахариды содержат только D-энантиомеры сахаров. Принадлежность набора родственных асимметрических соединений единому пространственному ряду называют гомохиральностью. Происхождение такой гомохиральности аминокислотных и углеводных строительных блоков живой материи остается одной из наиболее насущных проблем современных естественных наук. В нашем трехмерном мире только хорошо сконструированные трехмерные молекулы могут функционировать как энантиоспецифические катализаторы безошибочной репликации нуклеиновых кислот, а также в синтезе и метаболизме жизненно важных белков и многочисленных хиральных органических соединений. Оптимизированная в ходе эволюции вторичная и третичная структура биомолекул, их комплексов и органелл типа рибосомы никогда не могла бы воспроизводиться, если бы конфигурация всех их строительных блоков не подлежала строгому контролю. Очевидно, гомохиральность является важным условием поддержания жизни, и природа заботится о гомохиральности органической материи, например, введением оксидаз D-аминокислот, задача которых – разрушение случайно возникающих аминокислот ошибочной конфигурации.

Можно было бы предположить, что гомохиральность является результатом длительной эво-

люции самовоспроизводящейся примитивной добиологической органической материи, если бы способность к самовоспроизведению вообще могла возникнуть в рацемическом органическом мире. С гораздо большей уверенностью мы можем рассматривать гомохиральность как неременное предварительное условие самого возникновения жизни. Каррол [1] видит разрешение этой дилеммы “курица–яйцо” в предположении, что происхождение гомохиральности и происхождение жизни – *одно и то же событие*. Он даже формулирует новое определение жизни: жизнь – это то, что самовоспроизводит хиральное окружение. Шандрасекхар [2] резонно замечает: “Это действует отрезвляюще – если не гнетуще – осознавать тот факт, что до тех пор, пока не появится четкий ответ на вопрос о происхождении молекулярной хиральности, происхождение жизни будет оставаться тайной”.

Открытие значительного хирального обогащения L-изомерами (вплоть до 15% ee) неприродных α -метил- α -аминокислот в органической материи метеоритов заставляет предположить, что в нашей солнечной системе могут существовать механизмы, которые обуславливают энантиоселективный синтез органических соединений или частичное расщепление изначальных рацематов во вземных условиях. Если бы эволюция на Земле могла стартовать от энантиомерно обогащенной материи, достижение гомохирального состояния было бы чрезвычайно облегчено. На самом деле жизнь на Земле возникла поразительно

быстро, менее чем за миллиард лет после формирования Земли в качестве планеты.

В современной литературе дискутируется несколько сценариев [3–5] *мультипликации* изначального *энантиомерного дисбаланса* в предполагаемом земном бассейне органической материи. Особенно впечатляет энантиоселективный автокатализ в химических превращениях, замечательным и пока единственным примером которого является присоединение диалкилцинка к пиримидин-5-карбальдегиду. Недавно рассмотренная в обзоре Соаи [6], эта реакция в конечном итоге приводит к энантиомерно чистому вторичному спирту, даже если в качестве индуктора хиральности взят любой продукт с предельно малой оптической чистотой. Образование хиральной жидкокристаллической (холестерической) фазы, индуцированное минимальным количеством хиральной добавки – еще один яркий пример эффективной мультипликации хиральности [7, 8]. Считается, что предпочтительная кристаллизация [9–16] или полимеризация [17–20] одного из энантиомеров из рацемического или частично обогащенного исходного материала также приводят к локальному возрастанию энантиомерного избытка. Многочисленные публикации, относящиеся к процессам такого типа, подробно рассматривались в ряде обзоров по абсолютному асимметрическому синтезу, например в обзоре Феринга и Ван Дельдена [21]. Хотя трудно себе представить эффективную реализацию любого из этих сценариев в хаотическом первичном бульоне органической материи, до сих пор кроме указанных процессов мультипликации хиральности не появилось лучших идей по поводу возникновения индивидуальных энантиомерно чистых органических соединений. Еще сложнее предложить механизмы, которые впоследствии могли бы объединить в ином бассейне достаточно очищенные энантиомеры всех компонентов, к тому же в подходящих пропорциях, чтобы увеличить шанс формирования “осмысленной” самовоспроизводящейся полимерной единицы, т.е. шанс возникновения жизни.

Что касается источников *первичного энантиомерного обогащения* исходных органических соединений, то постепенно начинает доминировать ощущение, что ни один из локальных хиральных факторов типа циркулярно поляризованного света, энантиоселективной адсорбции на хиральных кристаллах кварца или кристаллизации соединений в форме конгломератов не могут привести к распространению по времени и территории смещению энантиомерного соотношения изначально рацемических биомолекул. Недавно был предложен более или менее глобальный механизм, который мог бы нарушить баланс энантиомеров аминокислотного пула. Вследствие интенсивного испарения воды и рассеяния в космическое пространство инфракрасного излу-

чения микронные поверхностные слои океана оказываются на несколько градусов холоднее основной массы воды. Авторы [22] сообщают, что ярко выраженный температурный градиент и непрерывный поток компонентов внутри и через эту поверхностную пленку вызывают обогащение некоторыми предпочтительными ингредиентами мельчайших капелек воды, отрывающихся от поверхности. Образующиеся таким путем аэрозоли и пена обогащаются ионами калия и L-аминокислотами (вплоть до 10% *ее* для лейцина). Аэрозоли могут перемещаться на большие расстояния и образовывать отложения с улучшенными пропорциями минеральных компонентов и энантиомеров органических соединений, важных для зарождения жизни.

Тем не менее, следует рассматривать еще и другие, более общие внешние факторы, которые могли бы способствовать превалированию L-аминокислот и D-углеводов по отношению к их энантиомерным формам. Таким универсальным фактором является общее “нарушение четности” в природе, открытое Ли и Янгом [23] еще в 1956 г. Оставаясь абсолютно мистическим, оно приводит к слабым ядерным токам (*weak nuclear current*), т.е. ничтожным хиральным силам, связывающим нуклоны в ядра. Слабые взаимодействия придают хиральность индивидуальным атомам [24] и могут обуславливать энергетическую неэквивалентность энантиомеров органических соединений [25]. Различие во внутренней энергии двух энантиомеров аминокислоты составляет $\sim 10^{-11}$ Дж/моль (наиболее смелая недавняя оценка) [26], что находится вне пределов практического детектирования. В условиях термического равновесия между энантиомерами оно могло бы привести к избытку L-аминокислоты, которое оценивается в пределах от 10^{-6} до 10^{-17} , что несопоставимо меньше достижимой точности определения *ее* (в лучшем случае $5 \times 10^{-2}\%$ [27]). Все же энергетическое различие между энантиомерными структурами в кристаллах или полимерных цепях, содержащих множество центров асимметрии, может представлять собой сумму указанных выше ничтожно малых величин. Недавно заявлено [28] о первом экспериментальном подтверждении предпочтительной стабилизации природной D-конфигурации РНК по сравнению с L-конфигурацией, полученном путем сравнения электронных свойств D- и L-изомеров дуплексной РНК следующей последовательности [r(CUGGGCGG).r(CCGCCUGG)].

Вообще, ничтожная величина хиральности слабых ядерных взаимодействий не в состоянии оказать сколько-нибудь заметного влияния на энантиомерный состав химических соединений при их химическом синтезе из прохиральных молекулярных предшественников или при химических превращениях рацемических смесей. Тем не

мене, мы предполагаем, что прямая самосборка органических молекул из изначально хиральных атомных единиц и ионов, происходящая в условиях хиральной комбинации электростатических и магнитных полей, могла привести к ощутимому энантиомерному дисбалансу возникающей первичной органической материи. Настоящая работа рассматривает сверхвысокоскоростное (СВС) соударение космических тел как возможный универсальный плазмохимический реактор, генерирующий образование различных органических веществ в нерацемической форме.

ХИРАЛЬНОСТЬ НА СУБАТОМНОМ УРОВНЕ

Значимость нарушения четности слабых ядерных взаимодействий для стереохимии

Асимметрия на уровне элементарных частиц – результат нарушения четности слабых взаимодействий – представляет собой и удивительное явление, и истинную проблему для науки. Многие исследователи считают, что античастицы энантиомерны элементарным частицам нашей материи, однако только Даванков [29] сформулировал общее утверждение, что хиральность является “неотъемлемым общим свойством материи, характерным для всех иерархических уровней материи, таких как элементарные частицы, атомы, молекулы, макромолекулы и супрамолекулярные агрегаты, клетки и живые организмы, галактики и вселенная в целом”. Каждый из этих иерархических уровней материи автоматически включает в себя хиральность всех более низких уровней материи и, кроме того, может привносить новые типы хиральности, присущие данному более высокому уровню. Еще более важен постулат, что все элементарные частицы составляют *гомохиральный пул* “самых маленьких строительных блоков” нашей материи, тогда как совокупность античастиц является *гомохиральным пулом* противоположной конфигурации для строительства антиматерии. В соответствии с утверждением Даванкова, каждый единичный квант энергии, такой как фотон, тоже хирален, с тем лишь различием, что он может быть циркулярно поляризован в любом, как правом, так и левом, направлении.

Употребляя термин “хиральность” в отношении элементарной частицы, мы обязаны упомянуть, что Пастер [30] ввел термин диссимметрия для обозначения различия между структурами, которые “разнятся только как зеркальное отображение отличается от *объекта*, его производящего”. Лорд Кельвин [31] ввел слово “хиральность” как свойство *геометрической фигуры*, если она не может быть совмещена со своим отражением в идеальном плоском зеркале. В на-

стоящее время, когда хиральность становится междисциплинарным разделом науки, уместно использовать этот термин в более широком смысле слова, а не только в отношении фигуры, объекта или молекулярной структуры (см. также работу Цинтаса [32]). Так, луч циркулярно поляризованного света называют хиральной волной. Принимают, что сфера, перемещающаяся вдоль своей оси вращения, демонстрирует “истинную хиральность” (*true chirality*) [33]. Комбинация физических полей с симметричными в иных обстоятельствах объектами также может составить хиральную систему [34]. Вообще последние физические эксперименты заставляют принять, что хиральность не является чисто химическим феноменом, но включается неотъемлемым фактором в базовые физические законы [35, 36]. Эта широкая интерпретация термина “хиральность” и послужила основой для постулирования [29] хиральных или *энантиомерных* отношений между электроном и позитроном, а также между всеми остальными элементарными частицами и их античастицами, несмотря на отсутствие в настоящее время каких бы то ни было пространственных моделей для хиральных объектов этого субатомного типа материи.

Даванков отмечает, что до сих пор слишком мало внимания обращалось на выявление характеристических черт, присущих объектам различных иерархических уровней, и на то, как хиральность более низких категорий объектов транслируется в хиральность следующей категории объектов. Что мы знаем достоверно, так это то, что хиральность элементарных частиц транслируется в экспериментально измеряемую хиральность атомов [24], тогда как хиральность этих двух уровней, по-видимому, не оказывает заметного влияния на стабильность энантиомеров молекулярных частиц. В то же время хиральное излучение может непосредственно вызывать детектируемую энантиоселективность деструкции хиральных молекул [37] и действовать как источник хиральности в автокаталитической асимметричной реакции [38]. Более тщательный анализ систем, в которых объекты субатомного и молекулярного уровней материи непосредственно взаимодействуют друг с другом, позволяет предположить, что хиральность атомов и элементарных частиц все же может служить основой широкого круга стереохимических феноменов на молекулярном уровне, пока в значительной степени непознанных или неточно истолкованных.

В недавней обзорной статье Чандрасекхар [2] резонно замечает, что современная теория аномального рассеяния рентгеновских лучей кристаллической решеткой хиральных соединений, которое позволяет определять абсолютную конфигурацию составляющих ее молекул [39], может быть не столь безупречна. Она основывается

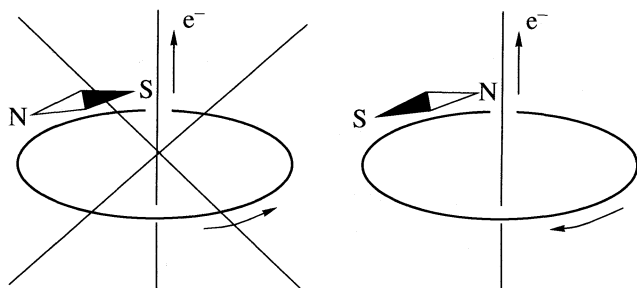


Рис. 1. Движение электронов генерирует круговое магнитное поле только одной пространственной конфигурации, указывая на естественную хиральность электронов.

на том представлении, что рентгеновские лучи ахиральны, и потому не выявляет причин, по которым они могли бы аномально поглощаться и/или рассеиваться атомами энантиоморфной решетки. Рентгеновские лучи генерируются бомбардировкой тяжелых металлов электронами высоких энергий. В предположении [24, 29], что нарушение четности слабых ядерных токов придает хиральность атомам (и/или электронам), допускается, что оно в конечном итоге может проявиться и в частичной циркулярной поляризации генерируемых рентгеновских лучей [2]. Так как нарушение четности инвариантно, циркулярная поляризация рентгеновского излучения всегда должна иметь один и тот же знак, что тогда и объясняло бы логичным образом измеряемую и предсказуемую аномальность их рассеяния атомами хиральной кристаллической решетки. Действительно, Танака с сотр. [40] убедительно продемонстрировали, что резонансное брэгговское рассеяние циркулярно поляризованного синхротронного излучения выявляет знак хиральности кристаллов кварца, так как имеется прямая связь между хиральностью рентгеновского луча и направлением винтовой оси кристалла. Это новое знание открывает пути к прямому исследованию хиральных мотивов в биомакромолекулах, жидких кристаллах, ферро- и антиферроэлектриках и т.д.

В дополнение к описанным выше логическим предположениям и экспериментальным находкам можно добавить, что, поскольку рентгеновские лучи складываются из индивидуальных квантов энергии, циркулярная поляризация луча означает циркулярную поляризацию или хиральность всех индивидуальных квантов энергии в этом луче и превалирование левых (или правых) квантов по отношению к квантам противоположной конфигурации. В связи с этим представляется уместным изложить здесь некоторые дополнительные аргументы в пользу идеи [29] об изначальной хиральности индивидуальных электронов и квантов энергии.

Бэррон [33] утверждает: “Сфера, перемещающаяся вдоль оси вращения, демонстрирует истинную хиральность... Покоящийся, но вращающийся электрон не является хиральной системой, в то время как электрон, перемещающийся вдоль оси, на которую параллельно или антипараллельно проецируется его спин, проявляет истинную хиральность”. Бэррон, таким образом, считает, что только поток поляризованных электронов может рассматриваться как хиральный фактор. Между тем хорошо известный физический закон гласит, что перемещающийся заряд и постоянный электрический ток, независимо от того, протекает ли он внутри электропровода или в виде пучка электронов в вакууме, генерируют в ближайшем пространстве круговое магнитное поле. Рисунок 1 демонстрирует, что возникает только одна из двух возможных несовместимых друг с другом пространственных систем, причем она имеет предписанную законом инвариантную конфигурацию. Простейшие расчеты показывают, что вследствие очень высокой концентрации свободных электронов в металлах значительные плотности токов (~ 1 А/см²) возникают уже при минимальных скоростях перемещения электронов вдоль проводника (всего 0.05 мм/с), ничтожных по сравнению со скоростями хаотического блуждания электронов в металле при комнатных температурах (1.6×10^6 м/с). При таком соотношении скоростей, превышающем десять порядков величины, нет никаких оснований предполагать, что спины электронов выстраиваются вдоль направления их поступательного движения. Кроме того, единственной силой, которая могла бы упорядочить спины перемещающихся электронов, является приложенное к проводнику напряжение, но сила кругового магнитного поля не зависит от напряжения. Она пропорциональна только силе тока.

Итак, мы приходим к выводу, что каждый движущийся электрон или группа движущихся неполяризованных электронов генерирует магнитное поле однозначной полярности. Кюри [41] постулировал, что в физическом свойстве не может проявиться диссимметрия, которая не существует в этой системе изначально. На рис. 1 невозможно идентифицировать какой-то иной источник хиральности кроме природной хиральности электронов. Именно она проявляется в виде хиральности системы: линейный постоянный ток/круговое магнитное поле. Вероятно, ансамбль движущихся спин-поляризованных электронов может проявить дополнительный вид хиральности, а именно хиральность перемещающихся волчков, которая, однако, должна быть отличной от хиральности, присущей каждому отдельному электрону, движущемуся или покоящемуся.

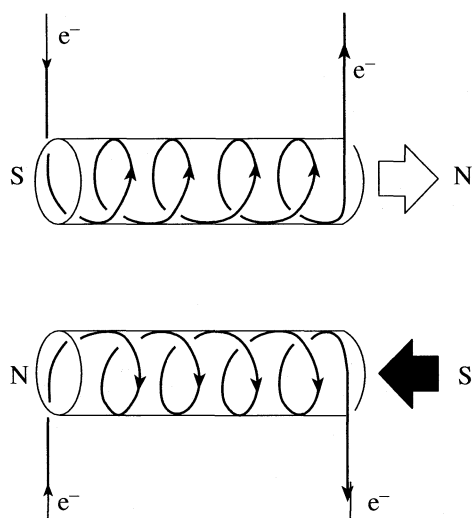


Рис. 2. Магнитные поля, генерируемые левой и правой спиральными катушками, создают диастереомерные структуры, в которых должны присутствовать два источника хиральности.

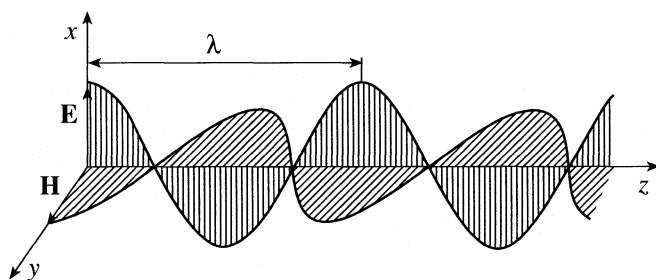


Рис. 3. Традиционное изображение электромагнитной волны.

На рис. 2 изображен поток электронов через две энантиомерные спиральные катушки провода. Принимая во внимание генерированные в этих двух системах магнитные поля, мы однозначно устанавливаем диастереомерное отношение между ними. Оно означает наличие в системе двух источников хиральности. Если одним из них является спираль катушки, то вторым должна быть хиральность электронов.

В соответствии с представлением [29], что позитрон e^+ является истинным энантиомером электрона e^- , система с противоположной хиральностью, изображенной в левой части рис. 1, должна была бы возникнуть, если бы вместо электронов в том же направлении двигались позитроны. Чтобы картина была более полной, следует добавить, что любая движущаяся частица с положительным знаком заряда, например, протон, будет генерировать круговое магнитное поле противоположной направленности. Это лишь обобщает утверждение, что каждая заряженная элементарная частица несет в себе информацию, имеющую прямое отношение к пространственной конфигурации, т.е. к хиральности.

Фотоны

В отличие от электронов, фотоны не имеют массы покоя. Тогда как электроны не обязаны перемещаться, фотоны должны всегда двигаться со скоростью света. При выводе своих ныне классических уравнений Максвелл не рассматривал вопросы хиральности, и в течение 150 лет с тех пор продолжает оставаться незамеченным тот факт, что принятое изображение электромагнит-

ной волны в виде электрического и магнитного векторов, флуктуирующих во взаимно перпендикулярных плоскостях и перпендикулярно направлению распространения волны, (рис. 3) хирально. Действительно, если смотреть вдоль вектора распространения волны и расположить электрический вектор вверху, то магнитный вектор можно направить либо вправо, либо влево от вертикальной плоскости двух других векторов. Движение фотона не включает в себя перемещение заряда. Поэтому правило отбора Лоренца здесь не работает в отличие от ситуации, представленной на рис. 1, и оба направления для магнитного вектора должны быть доступными. Иначе пучок света состоял бы из гомохирального ансамбля фотонов, а для такого заключения нет никаких экспериментальных данных.

Хотя две возможные энантиомерные формы представления электромагнитной волны не совместимы друг с другом, на рис. 3 нет спиральной хиральности. Это происходит потому, что электрический и магнитный векторы всегда изображаются пульсирующими в одной фазе. Считается, что циркулярная (хиральная) поляризация луча света возникает только в результате сложения двух электромагнитных волн, которые смещены на $\pi/2$ по отношению друг к другу и флуктуируют в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, как показано на рис. 4. (Следует иметь в виду, что на этой схеме показаны только электрические векторы двух волн). Однако трудно себе представить, что циркулярно поляризованный луч состоит из столь хорошо скоординированных пар фотонов. Скорее, каждый фотон должен нести в себе информацию о хиральности луча, т.е. изначально должен быть циркулярно хирален [29]. Это ставит под сомнение корректность принятого изображения электромагнитной волны и циркулярно поляризованной волны (рис. 3 и 4). Их иррациональность становится очевидной еще и из следующих соображений.

Известно, что постоянное электрическое поле не возбуждает магнетизм, точно так же как и постоянное магнитное поле не генерирует электрический ток в покоем проводнике. Из рис. 3

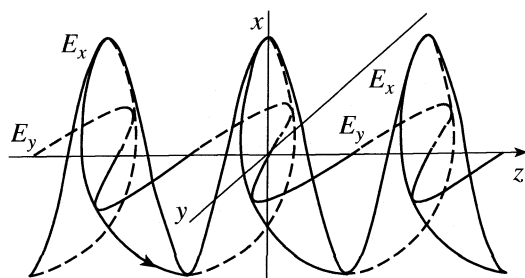


Рис. 4. Традиционное представление электрических векторов двух электромагнитных волн, дающих в сумме правый циркулярно поляризованный луч.

видно, что вблизи своего максимума (или минимума) амплитуда электрического вектора остается почти постоянной. Электрический вектор не должен был бы генерировать магнетизм в этот момент (или в этой точке на векторе движения). Точно так же магнитный вектор вблизи своего максимума не должен был бы способствовать возникновению электрического поля. Максимумы электрического (или магнитного) вектора должны соответствовать нулевому значению вектора-партнера. Напротив, каждый вектор наиболее быстро изменяет свою величину вблизи нулевого значения, когда он меняет свой знак. В соответствии с этим нулевое значение одного вектора должно соответствовать максимуму вектора-партнера. Поэтому гораздо более логично было бы представлять электромагнитную волну со смещением фаз магнитного и электрического векторов на $\pi/2$, как показано на рис. 5. Здесь магнитный вектор начинает свой рост от нулевого значения в тот момент, когда электрический вектор начинает уменьшаться от своего максимального значения, и наоборот. Таким образом, магнитное поле превращается в электрическое, которое затем превращается в магнитное, причем общая энергия фотона остается постоянной в любой момент времени и в любой точке траектории. Такой кажущийся логичным процесс, представленный на рис. 5 в виде траектории постоянно движущегося фотона, резко противоречит представленному на рис. 3 процессу, где продолжение движения (и самого существования) фотона ока-

зываются совершенно неоправданными после каждой позиции, в которой и электрический, и магнитный векторы одновременно падают до нуля. Здравый смысл подсказывает, что на рис. 3 фотон должен был бы исчезать дважды за каждый 2π -цикл, так как он не имеет массы, а поля безинерционны.

Из рис. 5 явно следует, что магнитный вектор может начать расти от своего нулевого значения в любом из двух возможных направлений: направо или налево от плоскости осцилляции электрического вектора. Это сразу придает каждой электромагнитной волне, т.е. каждому индивидуальному фотону или кванту энергии свойство циркулярной поляризации – вправо или влево. “Винтовая” природа фотона сразу объяснила бы экспериментально измеряемый момент импульса, присущий циркулярно поляризованному свету – каждый единичный фотон имеет спин, равный $\sigma = \pm h/2\pi$ (где h – постоянная Планка) и ориентированный параллельно или антипараллельно направлению движения [42]. Фундаментальные уравнения Максвелла не предусматривают предложенное выше смещение на $\pi/2$ фаз магнитного и электрического векторов и, следовательно, никак не объясняют тот экспериментальный факт, что фотон имеет спин и не может находиться в состоянии с нулевым значением спина.

Легко видеть, что циркулярно поляризованный луч состоит из случайного набора фотонов одной и той же спиральности, а плоско поляризованный свет рацемичен и состоит из обоих типов фотонов с той лишь особенностью, что электрические векторы всех фотонов колеблются в одной плоскости. Такое наглядное понимание природы фотона объяснит встречающиеся в научной литературе и ранее необоснованные выражения как “циркулярно поляризованный фотон”, которые создавали впечатление, что единичные фотоны в циркулярно поляризованном луче могут каким-то образом отличаться от квантов в неполяризованном или плоско поляризованном луче. Ведь мы не в состоянии “переформатировать” индивидуальный фотон и придать ему свойство либо плоской, либо циркулярной поляризации. Итак,

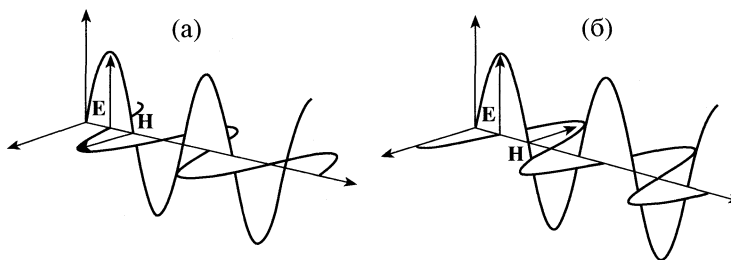


Рис. 5. Распространение единичного правого (а) и левого (б) циркулярно поляризованного фотона.

каждый квант энергии имеет спин и всегда циркулярно поляризован в ту или иную сторону.

Передача хиральности с субатомного на молекулярный уровень

Если энергия кванта излучения сравнима с энергией химической связи, он переводит молекулу в возбужденное состояние и делает ее способной к перестроению. Так, фотоны циркулярно поляризованного излучения (скорее, чем “согласованные пары фотонов”, изображенные на рис. 4) могут приводить к энантиоселективной трансформации молекул рацемической смеси со степенью фоторасщепления рацемата вплоть до 1% [43]. Циркулярно поляризованный свет индуцирует вполне определенную конфигурацию вновь образующихся центров хиральности при превращении prochirальных молекул в реакции Соаи [6, 38]. Эксперименты с (продольно поляризованными) электронами из линейного ускорителя показали преимущественную деструкцию D-изомера в рацемическом лейцине, наблюдалось хиральное обогащение вплоть до 1.4% [44, 45]. Таким образом, хиральность кванта энергии или хиральность элементарной частицы (электрона) могут оказать сильное влияние на хиральность молекулярных частиц при условии, что эти объекты двух разных иерархических уровней материи приведены в непосредственное взаимодействие друг с другом, и что энергия субатомной единицы достаточна для осуществления реакции на молекулярном уровне.

Есть все основания полагать, что сильные хиральные поля также влияют на хиральность реагирующих молекулярных частиц. До настоящего времени стереохимия мало занималась возможными связями между реагирующими молекулярными структурами и приложенными электрическими или магнитными полями. Тем не менее, давно известно, что статическое линейное магнитное поле заставляет ахиральные соединения проявлять оптическую активность (эффект Фарадея). Материя начинает вращать плоскость поляризации луча плоско поляризованного света, если он не перпендикулярен направлению магнитного поля. Причины подобных магнитооптических и магнитохиральных эффектов [42, 46, 47] пока не совсем понятны. Первый эффект наблюдается с любыми видами материи, независимо от их структурной симметрии, но не в вакууме. Это указывает на участие молекулярной материи в конечном воздействии магнитного поля на пучок фотонов. Оптическую активность соединений обычно приписывают асимметрии их молекулярной структуры. В соответствии с выше цитированным принципом Кюри, в системе уже должна существовать какая-то диссимметрия, если она обнаруживает себя в проявляющемся свойстве

оптической активности материи. Но в ахиральной материи нет иной диссимметрии, кроме “врожденной” изначальной хиральности атомов и электронов. Очевидно, магнитное поле заставляет спины атомных и субатомных единиц молекулы преимущественно выстраиваться против поля, транслируя таким образом хиральность атомов и связывающих их электронных облаков в своего рода хиральное искажение молекулярной структуры. Это опять-таки ведет к предположению, что вследствие природной хиральности электронов и атомов формирование или химическое изменение молекул даже в линейном магнитном поле может приводить к определенному энантиомерному сдвигу в конечном продукте реакции. Действительно, Риккен и Раупах [48] наблюдали частичное магнитохиральное фоторасщепление рацемического *трис*-оксалатного комплекса Cr(III) – вплоть до 10^{-4} ee – в фотохимической реакции изомеризации под действием *неполяризованного* луча света в параллельном магнитном поле. Авторы полагают, что вследствие магнитооптической анизотропии природные магнитные поля, изменяющиеся от 1 Гаусса = 10^{-4} Тесла для магнитного поля Земли до 10^8 Тесла вблизи поверхности нейтронных звезд, могут индуцировать заметные энантиомерные избытки биологически важных молекул.

Итак, нарушение четности в мире элементарных частиц не проявляется в каких бы то ни было химических реакциях молекулярной материи. Напротив, прямое вовлечение элементарных частиц, квантов энергии и сильных полей в химические превращения молекул приводит к измеряемым диспропорциям энантиомерного соотношения в продуктах реакций, как было показано упомянутыми выше экспериментами. Хотя механизм таких взаимодействий между представителями различных иерархических уровней материи еще не понят, исток конечной хиральности молекулярной материи в этих превращениях, несомненно, заключается в нарушении четности слабых ядерных взаимодействий.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ МЕТЕОРИТНОЙ БОМБАРДИРОВКИ

Все существующие гипотезы относительно происхождения биомолекулярной хиральности ущербны по причине своего локального, неуниверсального характера. Любое нарушение хирального баланса, вызванное действием локального химического или физического хирального фактора в каком-то регионе земной поверхности или даже космического пространства, раньше или позже может быть нивелировано хиральным сдвигом противоположного знака в соседнем регионе. Даже очень масштабные источники интенсивного циркулярно поляризованного излучения, недавно обнаружен-

ные в космосе, могут иметь противоположные направления поляризации, так как сама поляризация излучения, по-видимому, вызвана отражением от ориентированных слоев космической пыли. Единственный инвариантный для всей вселенной источник однозначной хиральности – нарушение четности на субатомном уровне.

Другое колоссальное препятствие в понимании эволюции в направлении живой материи – очевидная пропасть между всеми возможными “холодными” сценариями происхождения и эволюции хиральности в космосе и всеми “теплыми и влажными” сценариями химических превращений органической материи, которые могли бы разыгрываться в земных условиях.

Как ни странно, в сравнении с многочисленными возможными механизмами дифференциации энантиомеров изначально рацемической органической материи само происхождение органических молекул в космосе дискутировалось менее интенсивно. Гипотеза, предлагаемая ниже, объединяет события образования органических молекул и нарушения их энантиомерного баланса в единый акт. В виде первичного и универсального абсолютного асимметрического синтеза она интегрирует фундаментальное представление Даванкова о гомохиральной природе элементарных частиц и атомов [29] с предлагаемым Манагадзе сценарием самосборки органической материи в условиях сверхвысокоскоростного метеоритного удара [49]. В этих условиях органические молекулы собираются из изначально хиральных атомных и субатомных единиц. Более того, этот неравновесный синтетический процесс происходит в условиях инвариантных хиральных комбинаций сильных магнитных и электрических полей, которые не перпендикулярны друг к другу.

Соударения твердых космических тел при относительных скоростях $\sim 15\text{--}20$ км/с, называемые сверхвысокоскоростным (СВС) ударом, – обычное явление для всей Вселенной. Интенсивная метеоритная бомбардировка поверхности Земли в период так называемых “метеоритных дождей” в заметной степени увеличила массу Земли на первичных этапах ее формирования и продолжала видоизменять ее кору на последующих этапах ее истории. Известно [50], что СВС-удар приводит к мгновенному разогреву приходящих в соприкосновение частей обоих тел (мишени и снаряда). Энергии СВС-удара обычно достаточно для превращения всего снаряда и определенной массы мишени в высокотемпературную плазму, имеющую высокую плотность и разлетающуюся от поверхности мишени в виде плазменного факела или взрыва. Последний распространяется в виде острого конуса с углом от 20° до 40° и по своей массе превосходит массу снаряда в 5–10 раз. В начальный момент температура плазмы может до-

стигать 10^6 К, что приводит к полной атомизации и 100%-ной ионизации задействованной массы. В последующем процессе адиабатического расширения плазма охлаждается, и начинаются процессы рекомбинации. На этой стадии при наличии в плазме атомов углерода и других органогенных элементов происходит синтез простых и сложных органических молекул.

Манагадзе [49] детально рассмотрел вероятность образования органических веществ на определенных стадиях расширения плазмы, учитывая ее массу, плотность, время существования в подходящей температурной зоне. Эти параметры варьируют в очень широких пределах в зависимости от скорости соударения и размера метеорита (от долей микрона до нескольких сотен метров и даже нескольких километров). Автор оценивает число органических молекул, которые могли быть синтезированы в результате СВС-ударов углеродистых хондритов, содержащих в среднем 3% углерода, в $10^{20}\text{--}10^{21}$ молекул на 1 м^2 поверхности за год в период “метеоритных дождей” (первые 200 млн. лет). Этот источник органической материи мог оказаться на два порядка величины более производительным, чем все остальные добиологические процессы синтеза органики на Земле вместе взятые.

Химия плазмы интенсивно изучалась [49, 51–54] моделированием ударного факела мощным лазерным импульсом, направленным на мишень из высокочистого углерода или его смесей с нитратом аммония. Мишень размещалась в вакуумной камере, так что состав соединений, синтезированных в факеле, можно было непосредственно исследовать с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Диаметр лазерного луча (от 30 мкм до 2 мм), энергия радиации (плотность энергии W_L от 10^8 до 10^{13} Вт/см²) и длительность импульса (от 0.4 до 10 нс) варьировались в широких пределах.

В случае использования чистого углерода в качестве мишени регистрировались ионы и радикалы всех малых углеводородов от C_1 до C_3 [52]. Эксперименты показали, что в “чистом” углероде всегда присутствует водород, возможно, на поверхности образца или внутри его кристаллической решетки. За углеводородами в спектре следуют карбиноподобные цепочки и кластеры углерода от 2 до 15 атомов С с шагом в один атом С, а также фуллерены от C_{50} до C_{90} с шагом в два атома С и с максимальной интенсивностью сигналов от молекулярных ионов из 50, 60, 70 и 83 углеродов. В измененных условиях при более мягком облучении регистрировалась серия гигантских фуллеренов луковичного типа с наиболее интенсивными молекулярными ионами из 480, 500, 510 и 520 углеродов. Примечательно, что интенсивности сигналов различаются на несколько

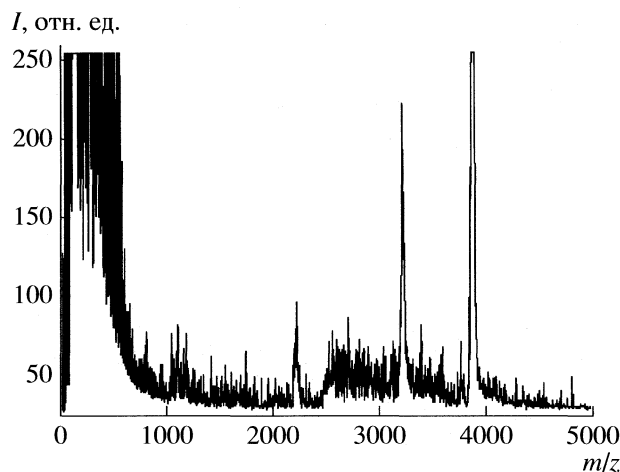


Рис. 6. Масс-спектр продуктов, образованных при действии лазера на смесь углерода с нитратом аммония (1:1).

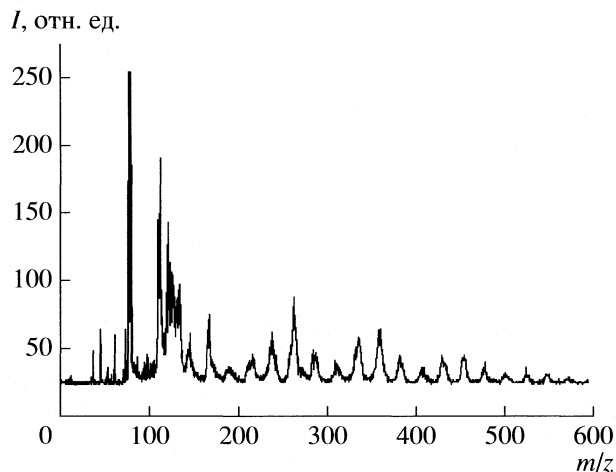


Рис. 7. Фрагмент масс-спектра, представленного на рис. 6, соответствующего возможным молекулярным ионам биомолекул.

порядков, указывая на преимущественное образование определенных наиболее стабильных кластеров и молекул. Во многих экспериментах наблюдались серии наиболее интенсивных пиков, различающиеся друг от друга фрагментом с массой восьми атомов С [54]. Здесь можно упомянуть, что среди более чем 150 органических соединений, идентифицированных в космосе [55], недавно обнаружены октатетраенильные радикалы и анионы $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]^-$ из восьми углеродных атомов. Они наблюдаются и в газовой оболочке гигантской звезды в созвездии Льва [56], отстоящей от Земли на 550 световых лет, и в облаках молекулярного газа в созвездии Таурус [57].

При воздействии лазера на мишень, состоящую из смеси порошкообразного углерода и NH_4NO_3 в соотношении 1:1, кроме “углеродной гребенки” пиков, наблюдаются ионы, соответствующие следующему элементному составу: NH или CH_3 , NH_3 или OH , NH_4 или H_2O , H_3O , CN , N_2 или CO , NO , H_2O_2 , CO_2 , а также кислород- и азотсодержащие молекулы или радикалы HCN , CH_2NH , H_2CO , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, HNCO , NHCHO , CH_2O_2 , C_2N_2 , C_3NH_3 и ряд других с массой до 70 единиц. В последующих экспериментах с укороченным импульсом и энергией импульса 0.4 мДж при $W_L \sim 10^9$ Вт/см² наблюдалось появление органических соединений с массой до 300 единиц, большей частью сконцентрированных в области 70–150 ед. (рис. 6 и 7). Эта область масс в основном соответствует “биомолекулам”, таким как аминокислоты, дипептиды, нуклеиновые основания и др. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии идентифицированы лизин, аспарагиновая кислота, треонин, серин, глутаминовая кислота, фенилаланин, орнитин, лизин, гистидин, тирозин, триптофан [53].

Большинство экспериментов с лазерной генерацией плазменного факела проводилось в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр. Можно предполагать, что наличие газовой среды вокруг факела существенно изменит как динамику его разлета, так и состав синтезируемых соединений за счет включения атомов газовой среды в реакции ионизации и рекомбинации.

Важным представляется тот факт, что основные физические характеристики плазменного факела, индуцируемого лазером, оказались идентичными зарегистрированным при СВС-ударе пылевых частиц во время полета системы “Вега” в сторону кометы Галлея [58]. Об этом свидетельствует сходство масс-спектров продуктов, зарегистрированных масс-анализатором PUMA на космическом корабле, и полученных в лабораторных условиях при действии лазера.

Таким образом, плазменный факел, образующийся при СВС-ударе, может рассматриваться как универсальный реактор, превращающий неорганическое твердое вещество в серию органических соединений, включающую вещества, важные для живых организмов.

ХИРАЛЬНАЯ ПРИРОДА ПЛАЗМЕННОГО ФАКЕЛА СВС-УДАРА

О плазменном факеле, генерированном воздействием лазера на твердую мишень, собрана масса экспериментальных данных [59]. Во время расширения плазмы, генерированной как лазером, так и СВС-ударом, составляющие факел ионы ускоряются вследствие градиента давления (по законам газовой динамики) и под действием электрического поля, которое самопроизвольно возникает как следствие разделения зарядов между быстро уходящими горячими электронами и

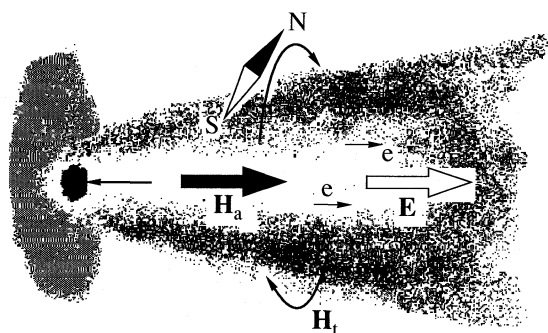


Рис. 8. Схема плазменного факела, генерируемого СВС-ударом твердого снаряда по твердой мишени. Хиральная комбинация электрического поля E с аксиальным H_a и тороидальным H_t магнитными полями.

медленнее движущимися тяжелыми положительными заряженными атомами. По результатам Менделя и Ольсона [60], напряженность электрического поля достигает ~ 1900 Вт/см на расстоянии 5 мм от углеродной мишени при плотности радиации в 10^{11} Вт/см² и диаметре луча в 60 мкм. С ростом плотности энергии луча напряженность поля продолжает увеличиваться. Естественно, направленность электрического поля инвариантна, так как электроны всегда быстрее катионов, а поле имеет в основном изотропный характер.

Большая часть высокоэнергетических и многозарядных катионов ускоряется в плазменном факеле в пределах конуса с вершиной в 20° – 40° [61]. Быстро движущиеся и даже ускоряющиеся заряженные частицы генерируют мощное круговое магнитное поле, охватывающее расширяющийся конус. В каждом сечении конуса и прилегающего пространства напряженность магнитного поля непрерывно меняется, меняется и направленность поля, когда большинство пролетающих через сечение частиц меняет свой отрицательный заряд на положительный. Тем не менее, в любой момент поток зарядов и круговое магнитное поле представляют собой хиральную систему, одназначная конфигурация которой соответствует указанной на рис. 1. Эксперименты с магнитными микродатчиками показывают [62, 63], что напряженность тороидального магнитного поля вокруг плазменного факела достигает 100–200 кГс при воздействии лазерного импульса мощностью $W_L \sim 10^{13}$ – 10^{15} Вт/см².

Более тонкие эксперименты с тестированием плазменного факела плоско-поляризованным лучом, проходящим через факел и окружающее пространство в различных направлениях, показали, что внутри факела существует дополнительное сильное аксиальное магнитное поле [63]. В соответствии с эффектом Фарадея, плоско поляризованная электромагнитная волна, распространяющаяся вдоль магнитного поля, остается поля-

ризованной, но испытывает некоторый поворот плоскости поляризации по мере своего продвижения вдоль поля. Если волна распространяется по направлению магнитного поля, то плоскость поляризации всегда поворачивается вправо. Судя по углу поворота, напряженность магнитного поля в факеле достигает нескольких мегаГаусс. Наличие осевого магнитного поля объясняют [64] динамо-эффектом, возникающим в анизотропном плазменном факеле. Выраженная анизотропность, высокая температура и очень высокая плотность факела порождают нестабильность плазмы, приводящую еще и к возникновению высокочастотных вихревых полей [50]. Наконец, плазменный факел генерирует также достаточно сильные импульсы электромагнитного излучения, которое, вероятно, включает и циркулярно поляризованную компоненту.

Общая схема магнитных полей, генерируемых в плазменном факеле, изображена на рис. 8. Согласно Бэррону [33], любая комбинация магнитных и электрических полей, векторы которых не перпендикулярны друг другу, может рассматриваться как “истинно хиральный” фактор, способный приводить к энантиомерному дисбалансу в химических превращениях молекул. Рисунок 8 иллюстрирует, что плазменный факел представляет собой именно такой тип сильных полей, в котором и происходит самосборка химических соединений, к тому же из набора гомохиральных атомных, ионных и субатомных единиц. Поэтому у нас есть все основания ожидать, что органические продукты синтеза в плазменно-факельных реакторах, которые функционируют при всех СВС-соударениях космических тел в любой точке нашей Вселенной, будут характеризоваться однозначным, инвариантным хиральным сдвигом энантиомерного соотношения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нарушение четности слабых ядерных токов является единственным инвариантным источником хиральности в нашей Вселенной. Поиск возможных связей хиральности этого субатомного иерархического уровня материи с биомолекулярной гомохиральностью живой материи представляются вполне логичными. Принимая, что элементарные частицы и атомы представляют собой гомохиральный комплект строительных элементов для всех более высоких иерархических уровней материи, мы предположим, что процесс прямой самосборки органических молекул из атомных и субатомных единиц может приводить к нерацемическим формам большинства органических соединений, в которых доминирует хиральность только одного predetermined знака. Сверхвысокоскоростные столкновения космических тел создают такие универсальные плазмен-

ные реакторы прямого химического синтеза молекул из единиц атомного и субатомного уровня материи. Более того, эти плазменные реакторы функционируют в условиях сильных магнитных и электрических полей, перпендикулярных друг другу и потому создающих мощную хиральную среду, которая сама может индуцировать асимметрию. Хиральность плазменного факела опять-таки универсальна и инвариантна, так как она сама создается силовыми полями, порожденными движением заряженных изначально хиральных ионов и электронов. Вполне возможно, что все термодинамические и кинетические факторы в нестационарном плазменном реакторе действуют согласованно, приводя к существенному энантиомерному обогащению органических молекул, использованных впоследствии природой для создания живой материи.

Немаловажным преимуществом предлагаемой гипотезы является то обстоятельство, что она может быть проверена экспериментально путем облучения мощным лазерным лучом мишеней различного состава и изучения в строго контролируемых лабораторных условиях наличия общей хиральности и энантиомерного состава соединений, образованных в плазменном факеле. Эксперименты в этом направлении уже проводятся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carroll J.D. // *Chirality*. 2009. V. 21. P. 354.
2. Chandrasekhar S. // *Chirality*. 2008. V. 20. P. 84.
3. Blackmond D.G., Klussmann M. // *AIChE Journal*. 2007. V. 53. № 1. P. 2.
4. Plasson R.L., Kondepudi D.K., Bersini H. et al. // *Chirality*. 2007. V. 19. P. 589.
5. Gleiser M. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 2007. V. 37. P. 235.
6. Soai K., Sato T. // *Chirality*. 2002. V. 14. P. 548.
7. Earl D.E., Wilson M.R. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 10280.
8. Perez-Garcia L., Amabilino D.B. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 941.
9. McBride J.M., Tully J.C. // *Nature*. 2008. V. 452. P. 161.
10. Kahr B., Freudenthal J.H. // *Chirality*. 2008. V. 20. P. 973.
11. Shinitzky M., Elitzur A.C., Deamer D.W. // *Progress in Biological Chirality* / Ed. by G. Patyl, C. Zucchi, L. Caglioti. N.Y. etc.: Elsevier, 2004. P. 329–337.
12. Daemer D.W., Dick R., Thiemann W., Shinitzky M. // *Chirality*. 2007. V. 19. P. 751–763.
13. Lahav M., Weissbuch I., Shavit E. et al. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 2006. V. 36. P. 151.
14. Breslow R., Levine M.S. // *PNAS*. 2006. V. 103. P. 12979.
15. Blackmond D.G., Klussmann M. // *Chem. Commun.* 2007. P. 3990.
16. Blackmond D.G. // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 3290.
17. Blair N.E., Dirbas F.M., Bonner W.A. // *Tetrahedron*. 1981. V. 37. P. 27.
18. Green M.M., Reidy M.P., Johnson R.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 6452.
19. Green M.M., Peterson N.C., Sato T. et al. // *Sci.* 1995. V. 268. P. 1860.
20. Gleiser M., ImariWalker S.I. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 2008. V. 38. P. 293.
21. Feringa B.L., van Delden R.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. B. 38. S. 3418.
22. Яковенко Л.В., Шкуринов А.П., Даоуоу Ч. и др. // *Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 2007. V. 51. № 1. P. 120.
23. Lee T.D., Yang C.N. // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. P. 254.
24. Emmons T.P., Reeves J.M., Forson E.N. // *Phys. Rev. Letts.* 1983. V. 51. P. 2089.
25. Tranter G.E. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 115. P. 286.
26. Quack M. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2002. B. 41. S. 4618.
27. Reiner C., Nicholson G.J., Nagel U., Schurig V. // *Chirality*. 2007. V. 19. P. 401.
28. Bolik S., Rübhausen M., Binder S. et al. // *RNA*. 2007. V. 13. P. 1877.
29. Davankov V. // *Chirality*. 2006. V. 18. P. 459.
30. Pasteur L. // *Ann. Chim. Phys.* 1848. V. 24. P. 442.
31. Lord Kelvin // *Baltimore Lectures*. L.: C.J. Clay and Sons, 1904. P. 619.
32. Cintas P. // *Chirality*. 2008. V. 20. P. 2.
33. Barron L.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5539.
34. Avetisov V.A., Goldanski V.I., Kuz'min V.V. // *Physics Today*. 1991. July. P. 33.
35. Kühl E., Lankau T. // *Ann. N.-Y. Acad. Sci.* 2003. V. 988. P. 203.
36. Avalos M., Babiano R., Cintas P. et al. // *Chem. Phys. Chem.* 2002. V. 3. P. 1001.
37. Cline D.B. // *Chirality*. 2005. V. 17. P. S234.
38. Kawasaki T., Sato M., Ishiguro S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 3274.
39. Flack H.D., Bernardinelli G. // *Chirality*. 2008. V. 20. P. 681.
40. Tanaka Yo., Takeuchi T., Lovesey S.W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 145502.
41. Curie P. // *J. Phys. (Paris)*. 1894. V. 3. Issue 3. P. 393.
42. Wagnie're G.H. // *On Chirality and Universal Asymmetry. Reflections on Image and Mirror Image*. Wiley-VCH. Zürich. 2007. Ch. 3.
43. Stevenson K.L., Verdick J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 2974.
44. Bonner W.A., van Dort M.A., Yearian M.R. // *Nature*. 1975. V. 258. P. 419.
45. Keszthelyi L. // *Nature* 1976. V. 264. P. 197; and Bonner W.A., van Dort M.A., Yearian M.R. // *Reply. Nature*. 1976. V. 264. P. 197–198.
46. Barron L.D., Vrbancich J. // *Mol. Phys.* 1984. V. 51. P. 715.
47. Wagnie're G., Meier A. // *Experientia*. 1983. V. 39. P. 1090.
48. Rikken G.L.J.A., Raupach E. // *Nature*. 2000. V. 405. P. 932.

49. *Managadze G.* // *Planetary and Space Science*. 2007. V. 55. P. 134.
50. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* // *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. М.: Наука, 1966.
51. *Манагадзе Г.* // *Препринт-2107*. ИКИ РАН, 2005. 19 с.
52. *Managadze G.G.* // *J. Experim. Theor. Phys.* 2003. V. 97. P. 49.
53. *Манагадзе Г., Бринкерхофф В., Манагадзе Н.Г., Чумиков А.Е.* // *Препринт-2126*. ИКИ РАН, 2006. 23 с.
54. *Манагадзе Г.Г., Бринкерхофф В., Чумиков А.Е., Манагадзе Н.Г.* // *Препринт-2132*. ИКИ РАН, 2007. 20 с.
55. *Canosa A.*, // *Rus. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 1093.
56. *Remijan A.J., Hollis J.M., Lovas F.G. et al.* // *Astrophys. J. Lett.* 2007. V. 664. L47.
57. *Brünken S., Gupta H., Gottlieb C.A. et al.* // *Ibid.* 2007. 664. L43.
58. *Sagdeev R.Z.* // *Exploration of Halley's Comet* / Ed. by M. Grewing, F. Praderie, R. Reinhard. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1998. P. 959.
59. *Stamper J.A.* // *Laser and Particle Beams*. Cambr. Univ. Press. USA. 1991. V. 9. № 4. P. 841.
60. *Mendel C.W., Olsen J.N.* // *Phys. Rev. Letts.* 1975. V. 34. P. 859.
61. *Phipps C.R., Dreyfus R.W.* // *Laser Ionization Mass Analysis* / Ed. by A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1993. P. 369–431.
62. *Коробкин В.В., Мотылев С.А., Серов П.В., Эдвардс Д.Ф.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1977. № 25. С. 531.
63. *Быченков В.Ю., Касьянов Ю.С., Саркисов Г.С., Тихончук В.Т.* // Там же. 1993. № 58. С. 183.
64. *Briand J., Adrian V., Tamer M.E. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. P. 38.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.31:547.1'173

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (2,2'-ДИПИРИДИЛ)бис(4-ХЛОР-3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-*о*-БЕНЗОСЕМИХИНОН)КОБАЛЬТА

© 2009 г. А. В. Арапова*, М. П. Бубнов*, Г. А. Абакумов*, В. К. Черкасов*,
Н. А. Скородумова*, Н. Н. Смирнова**

*Российская академия наук, Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

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

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

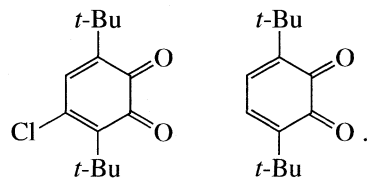
Поступила в редакцию 13.11.2007 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной динамической калориметрии изучена теплоемкость парамагнитного (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта в области 8–390 К. В интервале 309–388 К выявлено физическое превращение, обусловленное переходом семихинон-катехолатной формы комплекса в бис-семихиноновую; показано, что выше 388 К на физический переход накладывается термическая деструкция комплекса. По полученным данным вычислены стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 300 К. На основании анализа низкотемпературной теплоемкости изученного комплекса с использованием теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения сделан вывод о преимущественно цепочечной структуре комплекса.

Обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд в бис-*о*-хиноновых комплексах кобальта, сопровождающийся изменением спинового состояния кобальта, продолжает привлекать внимание исследователей с точки зрения перспективы создания сенсоров, переключателей и других молекулярных устройств [1, 2].

В работе [3] мы уже сообщали о том, что редокс-изомерное превращение $(\alpha, \alpha'$ -bpy)(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)Co(III) в $(\alpha, \alpha'$ -bpy)(3,6-DBSQ)₂Co(II), где 3,6-DBSQ и 3,6-DBCat – анион-радикал и дианион 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, сопровождается физическим переходом. При нагревании одна форма переходит в другую, а при охлаждении – наоборот, что хорошо иллюстрируется кривой $C_p^\circ = f(T)$ (рисунок, кривая 1), полученной в работе [3] для интервала температур 5–350 К.

В настоящей работе исследуется аналогичный комплекс кобальта, где в качестве *о*-хинонового лиганда выступает 4-хлор-производное 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона, первый потенциал восстановления которого, определенный на полярографе ПУ-1 в растворе ДМФА на фоне 0.1 М NaClO₄ относительно насыщенного каломельного электрода, немного более положителен, чем у исходного 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона [4]

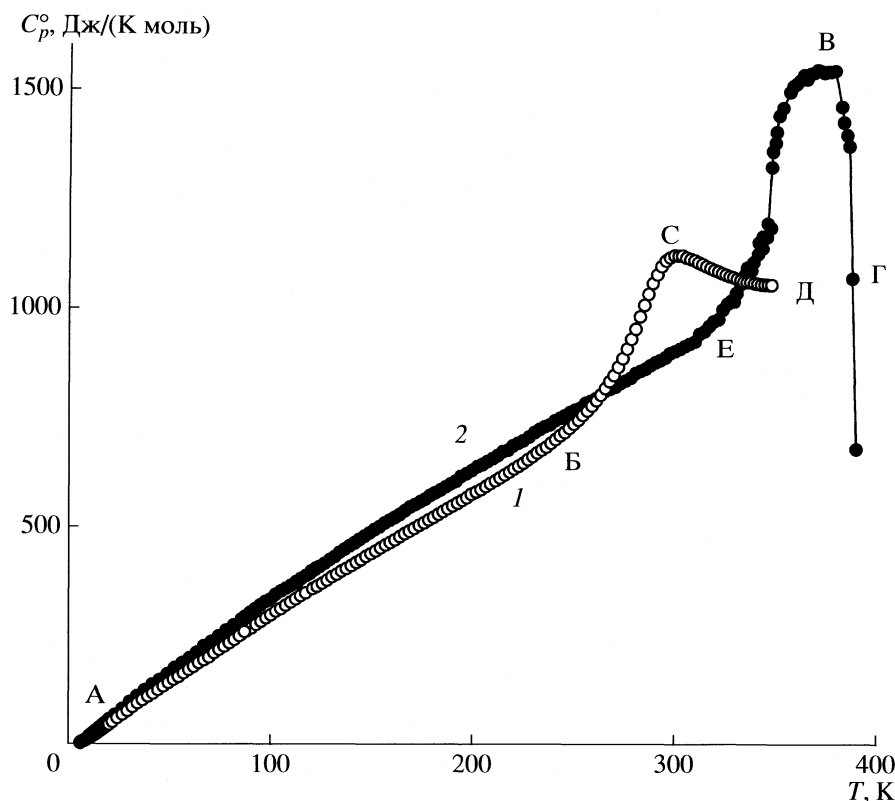


$(E_{1/2} = -0.37 \text{ В}) \quad (E_{1/2} = -0.39 \text{ В})$

(1)

Комплекс (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта $[\alpha, \alpha'$ -bpy)Co(4-Cl-3,6-DBSQ)₂] (I) получен по описанной ранее [5] реакции октакарбонилдикобальта с *о*-хиноном и α, α' -дипиридиллом. Исследованиями методами магнетохимии и ЭПР-спектроскопии [6] обнаружено, что примерно с 300 К начинается интенсивный рост значения магнитного момента и уширение линии ЭПР-спектра. В ИК-спектре при температуре ~20°C наблюдается полоса переноса заряда катехолат – семихинон в районе 2235 нм.

Целью настоящей работы является изучение теплоемкости (I) в области 8–390 К, выявление физического превращения, связанного с переносом электрона, определение его термодинамических характеристик, расчет термодинамических функций комплекса для широкой области температур; оценка фрактальной размерности D для $T < 50$ К для выяснения характера гетеродинамичности [7, 8] исследуемого соединения.



Температурная зависимость теплоемкости: 1 – бис-*o*-семихинонового комплекса кобальта с α, α' -дипиридиллом [3]; АБ – семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+} ; БСД – кажущаяся теплоемкость смеси редокс-изомеров: семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+} и бис-семихинонового комплекса Co^{2+} в интервале превращения; 2 – (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинон)кобальта: АЕ – семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+} ; ЕВ – кажущаяся теплоемкость смеси редокс-изомеров в интервале превращения, ВГ – кажущаяся теплоемкость в интервале разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Образец, использованный для калориметрических измерений, был синтезирован по реакции стехиометрических количеств α, α' -дипиридила, *o*-хинона и октакарбонилдикообальта в гексане при температуре 330 К по методике, опубликованной в работе [5]. Данные элементного анализа его состава (мас. %): С 63.36, Н 6.21, Cl 9.20, Со 8.22 в пределах погрешности анализа соответствовали формульному, вычисленному для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Co}$: С 62.99, Н 6.40, Cl 9.79, Со 8.13. Молекулярная масса исследованного комплекса рассчитана по таблице стандартных атомных масс ИЮПАК [9].

Аппаратура и методика измерений. Для изучения теплоемкости в области 8–348 К применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3, конструкция которой и методика работы аналогичны описанным в публикациях [10, 11]. Проверка надежности работы установки измерениями C_p° эталонных образцов особо чистой меди, корунда и бензойной кислоты показала, что аппаратура и методика измерений

позволяют получать значения C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–350 К.

В области 320–390 К использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [12]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. Установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью $\pm(1.5\text{--}2)\%$. Однако, поскольку в интервале 320–350 К теплоемкость комплекса измеряли в адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах, причем условия измерений в динамическом калориметре (минимальная скорость нагрева, теплообменный газ аргон, максимальное заполнение калориметрической ампулы исследуемым веществом) обеспечивали совпадение значений C_p° в обоих калориметрах в преде-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта ($M = 724.63$ г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1											
112.81	377.5	188.98	600.5	263.22	804.8	332.42	1063	41.25	138.8	333.6	1070
119.13	396.2	191.49	606.9	265.70	812.3	334.60	1082	44.92	151.0	335.7	1090
121.61	403.8	194.00	615.5	268.26	818.9	336.75	1100	48.59	163.0	337.8	1100
124.10	411.7	196.62	623.6	270.73	823.5	338.91	1115	52.27	176.5	341.3	1140
126.58	418.8	199.46	631.1	273.20	832.1	341.05	1130	55.93	188.4	343.4	1160
129.06	426.6	202.28	639.2	275.66	837.5	343.14	1151	59.60	200.0	345.8	1190
131.54	433.6	204.81	644.9	278.12	844.2	345.26	1183	63.30	212.3	347.5	1320
134.02	444.2	207.33	651.7	280.57	851.6	347.33	1290	66.97	226.1	348.0	1360
136.50	451.2	209.84	658.5	283.02	859.9	Серия 2		70.62	237.7	349.8	1410
138.97	458.6	212.35	665.7	285.47	865.4	8.67	14.0	74.30	250.3	351.2	1450
141.45	465.7	214.86	674.7	287.91	873.0	8.90	14.6	77.98	264.2	353.0	1470
143.92	473.8	217.38	678.5	290.34	879.4	9.42	16.7	81.73	275.8	356.3	1500
146.40	481.1	219.89	687.7	292.77	884.1	10.25	20.55	85.42	289.0	358.0	1520
148.86	488.7	222.40	693.8	295.21	891.1	10.77	22.70	87.29	295.3	359.7	1520
151.33	496.4	224.92	701.2	297.63	900.2	11.31	25.07	89.81	305.0	361.4	1530
153.83	503.0	227.82	709.5	300.06	906.0	11.85	27.01	92.34	313.5	363.0	1540
156.41	511.2	230.62	718.0	302.48	911.0	12.57	29.65	94.85	322.1	366.4	1540
158.92	517.7	233.13	725.5	304.88	917.3	13.44	33.10	97.35	330.1	368.1	1550
161.43	524.2	235.65	731.8	307.21	924.0	14.31	36.12	102.36	347.0	369.8	1550
163.93	531.0	238.17	736.8	309.82	934.1	15.19	39.49	104.86	354.5	371.5	1550
166.43	539.5	240.68	744.7	312.17	946.8	16.08	42.87	107.36	360.7	373.2	1550
168.93	546.7	243.21	751.1	314.50	951.9	16.99	46.82	109.85	367.8	375.0	1550
171.43	553.8	245.72	757.7	316.82	963.9	17.91	50.47	112.34	376.2	376.6	1550
173.94	559.7	248.23	764.7	319.12	975.3	19.11	55.59	114.83	383.5	382.0	1470
176.45	566.2	250.74	770.8	321.40	983.0	20.07	59.59	117.32	390.7	383.1	1450
178.95	573.9	253.25	777.0	323.65	1002	22.84	69.56	119.80	399.7	384.7	1400
181.46	580.3	255.74	785.8	325.88	1018	26.55	83.83	122.28	407.5	385.9	1350
183.97	586.9	258.24	791.0	327.80	1027	30.25	99.17	Серия 3*		387.8	1070
						33.91	112.5	329.3	1040	389.7	680

* Приведено каждое четвертое экспериментальное значение теплоемкости.

лах $\pm(0.5-1.5)\%$, то полагали, что такова погрешность измерений C_p° комплекса при $T > 320$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Теплоемкость комплекса (I) изучена в интервале от 8 до 390 К. Массы его, помещенные в калориметрические ампулы адиабатического вакуумного и динамического калориметров, составляли 0.2488×10^{-3} и 0.1832×10^{-3} кг соответственно. В двух сериях, отражающих последовательность измерений C_p° в области 8–348 К в адиабатическом вакуумном калориметре, получено 143 экс-

периментальных значения теплоемкости; измерения C_p° в области 320–390 К осуществляли в динамическом калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.03 К/с. Все экспериментальные значения C_p° представлены в табл. 1. Теплоемкость исследуемого образца всюду составляла 30–40% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов с помощью специальных компьютерных программ. Экспериментальные точки C_p° и

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции (2,2'-дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензо-семихинон)кобальта ($M = 724.63$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
5	2.98	0.00373	0.994	0.00124
10	19.5	0.0542	7.34	0.0192
15	38.78	0.1997	18.88	0.08347
20	59.36	0.4442	32.82	0.2121
25	78.85	0.7885	48.01	0.4116
30	97.60	1.232	64.21	0.6948
40	134.1	2.395	97.43	1.502
50	168.2	3.910	131.1	2.645
60	202.1	5.763	164.8	4.124
80	271.0	10.48	232.2	8.094
100	339.1	16.59	300.1	13.42
120	399.9	23.98	367.3	20.09
140	461.6	32.59	433.5	28.10
160	520.8	42.43	499.1	37.43
180	576.6	53.41	563.7	48.06
200	631.6	65.48	627.2	59.97
220	688.0	78.67	690.1	73.14
240	743.0	93.00	752.3	87.57
260	796.0	108.4	813.9	103.2
280	850.0	124.8	874.9	120.1
298.15	899.1	140.7	929.8	136.5
300	904.6	142.4	935.4	138.2

сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке (кривая 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рисунка, теплоемкость комплекса (I) плавно увеличивается от 8 до 309 К. С 309 К начинается обусловленное физическим переходом резкое ее возрастание, максимальное значение кажущейся теплоемкости соответствует 370 К. Физический переход не завершается из-за начинающейся при 388 К термической деструкции исследуемого соединения, что подтверждается уменьшением его массы.

Аналогичный физический переход авторы наблюдали у парамагнитного бис-*о*-семихинонового комплекса кобальта с α, α' -дипиридиллом (α, α' -bpy)Co(3,6-DBSQ)₂ в интервале 270–375 К с максимумом теплоемкости при 296.6 К (кривая 1) [3]. На основании совокупности структурных данных, ЭПР, магнетохимии и спектроскопии электронного поглощения такой характер температурной зависимости теплоемкости в интервале 270–375 К объясняется переходом семихинон-катехолатной

формы комплекса Co³⁺ в бис-семихиноновую форму комплекса Co²⁺.

Так как в случае исследуемого соединения физический переход не заканчивается в связи с протеканием термической деструкции, определить значение энтальпии перехода не представляется возможным.

Из полученных данных видно, что использование в комплексе замещенного *о*-хинонового лиганда (хлор в положении 4 в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноне) заметно влияет на теплоемкость (занижение C_p° [(α, α' -bpy)Co(3,6-DBSQ)₂] по сравнению с C_p° (I) изменяется от 18% в интервале 15–20 К до 0% при 265 К и много существеннее – на температурный интервал перехода. Температура перехода увеличивалась с 296.6 до 370.0 К, а интервал перехода уменьшился от 105 до 80 К.

С использованием мультифрактальной модели [7, 8] обработки низкотемпературной теплоемкости по экспериментальным данным о C_p° определена фрактальная размерность D – показатель степени при T в функции теплоемкости. Важность значений D для твердых тел заключа-

ется в том, что они позволяют делать некоторые заключения о гетеродинамичности структуры [13]. Величину D можно оценить по экспериментальным данным о низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону прямолинейных участков графика $\ln C_v$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (2)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может, в принципе, принимать значения от 1 до 4 [8] в зависимости от характера структуры.

Без существенной погрешности принимали, что $C_p^\circ = C_v$ при $T < 50$ К, тогда по графику $\ln C_v$ от $\ln T$ для исследуемого комплекса нашли, что в интервале 20–50 К величина $D = 1.2$, $\Theta_{\max} = 257.1$ К. С найденными значениями D и Θ_{\max} уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в указанном интервале температуры с погрешностью в пределах 1%. Полученное значение D свидетельствует о преимущественно цепочечной структуре комплекса.

Для расчета термодинамических функций (I) (табл. 2) зависимость $C_p^\circ = f(T)$ экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

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

где D – символ функции теплоемкости Дебая, $n = 11$, $\Theta_D = 66.83$ – специально подобранные параметры, с которыми уравнение (3) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 9–12 К с погрешностью около 1.6%. При расчете функций принимали, что при $T < 9$ К оно воспроизводит значения C_p° приблизительно с той же погрешно-

стью. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при $T < 30$ К, 0.5% – от 30 до 80 К, 0.3% в – интервале 80–300 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 07-03-00711, 07-03-00819), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4182.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hendrickson D.N., Pierpont C.G. // Top Curr Chem. 2004. V. 234. P. 63.
2. Sato O. // J. Photochemistry and Photobiology. 2004. V. 5. P. 203.
3. Lebedev B.V., Smirnova N.N., Abakumov G.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2093.
4. Абакумов Г.А., Шурыгина М.П., Чесноков С.А. и др. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 348.
5. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4951.
6. Бубнов М.П., Арапова А.В., Черкасов В.К. и др. // III Междун. конф. “Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики.” Иваново, 13–16 июня 2006. С. 48.
7. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
8. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
9. Atomic Weights of the Elements 1993, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundance // J. Phys. Ref. Data. 1995. V. 24. P. 1561.
10. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
11. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
12. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochemica Acta. 2000. V. 347. P. 79.
13. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМНОГО СОГЛАСОВАНИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

© 2009 г. А. Н. Корнилов, В. А. Титов

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*

E-mail: altolalina50@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.03.2008 г.

Найдена возможность согласования совокупности величин $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, относящихся к одной и той же химической реакции. Определены условия и предложена процедура обработки данных банка, когда искомую величину можно вычислить несколькими способами. Прокомментирована форма представления погрешности данных банка.

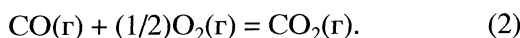
Объединение термодинамических данных разного происхождения в единую систему – вот цель, которая была достигнута в результате грандиозной работы по созданию банков этих величин [1–4] (литературные ссылки указаны на исходные справочные издания, на основе которых эти банки создавались). Но остается не ясной глобальная взаимосвязь между термодинамическими данными. Это первое, на чем мы хотим здесь остановиться. Второе – необходимо заново проанализировать ситуацию, когда по данным банка искомую величину можно найти несколькими способами и показать, как в этом случае рассчитывается объединенная оценка и ее погрешность при использовании возможностей двухмерного нормального распределения [5]. Предлагаемый подход состоит в том, чтобы обращать в ноль вторые смешанные моменты (ковариации) функции распределения ошибок, так как это обеспечивает корректное вычисление погрешности объединенной оценки.

Наконец, мы хотим рассмотреть вопрос о форме представления данных в справочниках, в частности, в чем состоит затруднение для использования робастных оценок [6].

В статье [7] получено уравнение:

$$\Delta_r G_n^\circ(T_{nG}) - \Delta_r H_n^\circ(T_{nH}) + T_{nG} \Delta_r \Phi_n^\circ(T_{nG}) + \Delta_r [H_n^\circ(T_{nH}) - H^\circ(0)] = 0. \quad (1)$$

Из вывода этого уравнения видно, что оно применимо только для реакций, протекающих в газовой фазе, например, для реакции



Рассмотрим другие возможности. Уравнение (6) в [7] имеет вид:

$$S^\circ/R = \Phi^\circ/R + [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/RT. \quad (3)$$

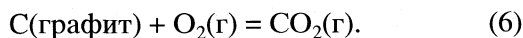
Опустив R , приняв $T = T_{nG}$, после подстановки Δ_r найдем:

$$T_{nG} \Delta_r \Phi_n^\circ(T_{nG}) = T_{nG} \Delta_r S_n^\circ(T_{nG}) - \Delta_r [H_n^\circ(T_{nG}) - H^\circ(0)]. \quad (4)$$

Подставляя это уравнение в (1), получим

$$\Delta_r G_n^\circ(T_{nG}) - \Delta_r H_n^\circ(T_{nH}) + T_{nG} \Delta_r S_n^\circ(T_{nG}) + \Delta_r [H_n^\circ(T_{nH}) - H^\circ(0)] - \Delta_r [H_n^\circ(T_{nG}) - H^\circ(0)] = 0. \quad (5)$$

Замена функции Φ° на функцию S° приводит к тому, что здесь участники реакций не обязательно только газы. Поэтому кроме реакции, определяемой уравнением (2), можно рассмотреть реакцию



Обозначения в уравнении (5) разумно упростить. Примем $T_{nH} = T_{nG} = T$, тогда два последних члена в (5) взаимно уничтожаются, а значения $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ относятся к одной и той же температуре T . Можно также опустить индекс n , потому что далее будем рассматривать по отдельности только реакции (2) или (6):

$$\Delta_r G^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T) + T \Delta_r S^\circ(T) = 0. \quad (7)$$

Вернемся к уравнению (2). Значение $\Delta_r H^\circ$ можно найти экспериментально сожжением СО в кислороде. Константа равновесия этой реакции также определяется без труда, значит легко рассчитать величину $\Delta_r G^\circ$. По соотношению $(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ рассчитывается значение $\Delta_r S^\circ$, которое будем

обозначать $\Delta_r S^\circ(I)$. Другой способ расчета $\Delta_r S^\circ$ осуществляется по уравнению:

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{CO}_2(r)}^\circ - \{S_{\text{CO}(r)}^\circ + (1/2)S_{\text{O}_2(r)}^\circ\}. \quad (8)$$

Вычисление абсолютных энтропий газов (CO_2 , CO и O_2) проводилось по результатам обработки спектров с использованием приведенного выше уравнения (3). Найденное здесь значение $\Delta_r S^\circ$ обозначим как $\Delta_r S^\circ(II)$. Сравним оценки $\Delta_r S^\circ(II)$ и $\Delta_r S^\circ(I)$. Их равенство служит критерием правильности теоретической модели для расчета абсолютных энтропий газов.

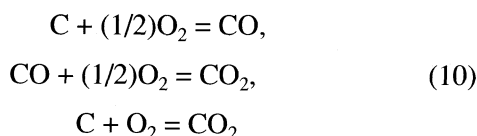
Вернемся к уравнению (6). Найдем $\Delta_r S^\circ$ по уравнению

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{CO}_2(r)}^\circ - \{S_{\text{C(графит)}}^\circ + S_{\text{O}_2(r)}^\circ\}. \quad (9)$$

Величины $S_{\text{CO}_2(r)}^\circ$ и $S_{\text{O}_2(r)}^\circ$ как и выше можно считать по результатам обработки спектров с использованием уравнения (3). Для вычисления абсолютной энтропии графита, $S_{\text{C(графит)}}^\circ$, используют данные по его низкотемпературной теплоемкости (подробнее см. [8, 9]). Значение $\Delta_r H^\circ$ заведомо известно (здесь легко выполнимо прямое экспериментальное определение). Величина $\Delta_r G^\circ$ экспериментально не определялась. Ее можно вычислить по уравнению (7), используя уже найденные значения $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$. Мы специально стремились к тому, чтобы модельный пример был предельно простым. Но в рамках рассмотренного подхода могут быть изучены реакции с неограниченным числом веществ; для таких реакций значения $\Delta_r G^\circ$ часто не подлежат прямому экспериментальному определению, но могут быть рассчитаны указанным выше способом.

Нам представляется, что здесь можно закончить анализ этой задачи.

Обратимся к ситуации, когда искомую величину по данным банка можно найти несколькими способами. Ее легче всего прокомментировать на примере уже рассматривавшемся нами ранее [10], наполнив его для наглядности конкретным химическим содержанием и внося ряд необходимых уточнений. Пусть для трех приведенных ниже реакций



из эксперимента известны изменения энтальпии $\Delta_r H^\circ$, которые, как и в [10], будем обозначать l_1 , l_2 , l_3 . После согласования по описанной там же процедуре были получены вместе с их дисперсиями оценки \tilde{l}_1 , \tilde{l}_2 , \tilde{l}_3 , для которых закон Гесса выпол-

няется точно: $\tilde{l}_1 + \tilde{l}_2 - \tilde{l}_3 = 0$. Пусть теперь по этим данным мы ищем оценку $\Delta_r H^\circ$ для реакции



Экспериментальных данных для реакции (11) нет. Через \tilde{l}_1 , \tilde{l}_2 , \tilde{l}_3 искомую оценку можно выразить тремя соотношениями $\tilde{y}_1 = \tilde{l}_2 - \tilde{l}_1$, $\tilde{y}_2 = \tilde{l}_3 - 2\tilde{l}_1$ и $\tilde{y}_3 = 2\tilde{l}_2 - \tilde{l}_3$. Для каждого \tilde{y}_u несложно найти дисперсию $\sigma^2(\tilde{y}_u)$; напомним необходимые соотношения из [10]:

$$\tilde{y} = h_1 \tilde{l}_1 + \dots + h_N \tilde{l}_N = [h\tilde{l}], \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2(\tilde{y}) &= \mathbf{H}\mathbf{L}\mathbf{H}^T = \\ &= \sigma^2 \mathbf{H}(\mathbf{P}^{-1} - \mathbf{P}^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{G}^{-1}\mathbf{X}\mathbf{P}^{-1})\mathbf{H}^T, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\mathbf{H} = \|h_1, \dots, h_N\|$.

Но как по этим данным, \tilde{y}_u и $\sigma^2(\tilde{y}_u)$, найти объединенную оценку \tilde{y}_u и ее дисперсию, если заведомо ясно, что величины \tilde{y}_u нельзя считать независимыми и, следовательно, общеизвестные соотношения здесь неприменимы. Хотелось бы также понять, в чем причина возникновения подобной ситуации.

Прежде всего упростим задачу. Поскольку численные значения всех \tilde{y}_u одинаковы (имеют место равенства $\tilde{y}_1 - \tilde{y}_2 = \tilde{y}_3 - \tilde{y}_1 = (\tilde{y}_3 - \tilde{y}_2)/2 = \tilde{l}_1 + \tilde{l}_2 - \tilde{l}_3 = 0$), то среднее взвешенное можно считать заданным: это само \tilde{y}_u . Остается определить дисперсию среднего взвешенного.

Рассмотрим выборочный коэффициент корреляции

$$\begin{aligned} r_{uv} &= s_{uv}^2 / s_u s_v = \\ &= \sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v}) \left/ \left(\sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})^2 \sum_{j=1}^n (v_j - \bar{v})^2 \right)^{1/2} \right. \end{aligned} \quad (14)$$

Чтобы определить величины r_{12} , r_{13} и r_{23} достаточно положить сначала $u = \tilde{y}_1$, $v = \tilde{y}_2$; затем $u = \tilde{y}_1$, $v = \tilde{y}_3$ и наконец $u = \tilde{y}_2$, $v = \tilde{y}_3$. Здесь возникает очевидная трудность: для расчета значений r_{uv} необходимо знание не величин \tilde{l}_1 , \tilde{l}_2 , \tilde{l}_3 и даже не l_1 , l_2 , l_3 , но тех исходных данных, по которым вычислялись последние. Как обойти эту трудность мы обсудим позже, а пока будем полагать, что величины r_{uv} заданы. Рассмотрим корреляционную матрицу

$$\mathbf{B} = \begin{vmatrix} E(\tilde{y}_1 - \mu_1)(\tilde{y}_1 - \mu_1) & E(\tilde{y}_1 - \mu_1)(\tilde{y}_2 - \mu_2) & E(\tilde{y}_1 - \mu_1)(\tilde{y}_3 - \mu_3) \\ E(\tilde{y}_2 - \mu_2)(\tilde{y}_1 - \mu_1) & E(\tilde{y}_2 - \mu_2)(\tilde{y}_2 - \mu_2) & E(\tilde{y}_2 - \mu_2)(\tilde{y}_3 - \mu_3) \\ E(\tilde{y}_3 - \mu_3)(\tilde{y}_1 - \mu_1) & E(\tilde{y}_3 - \mu_3)(\tilde{y}_2 - \mu_2) & E(\tilde{y}_3 - \mu_3)(\tilde{y}_3 - \mu_3) \end{vmatrix}, \quad (15)$$

где E – символ математического ожидания, $\mu_u = E(\tilde{y}_u)$; в нашем случае $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$. Элементы этой матрицы суть вторые моменты функции распределения ошибок. По диагональным элементам легко найти истинные дисперсии σ_u^2 {поскольку $\sigma_u^2 = E(\tilde{y}_u - \mu_u)^2$ }, а по недиагональным – истинные коэффициенты корреляции $\rho_{uv} = E(r_{uv})$ {поскольку $\rho_{uv}\sigma_u\sigma_v = E(\tilde{y}_u - \mu_u)(\tilde{y}_v - \mu_v)$ }.

Теперь матрица \mathbf{B} представима в виде:

$$\mathbf{B} = \begin{vmatrix} \sigma_1^2 & \rho_{12}\sigma_1\sigma_2 & \rho_{13}\sigma_1\sigma_3 \\ \rho_{21}\sigma_2\sigma_1 & \sigma_2^2 & \rho_{23}\sigma_2\sigma_3 \\ \rho_{31}\sigma_3\sigma_1 & \rho_{32}\sigma_3\sigma_2 & \sigma_3^2 \end{vmatrix}. \quad (16)$$

(Корреляционная матрица для двухмерного нормального вектора в [11, стр. 50] имеет вид

$$\begin{vmatrix} \sigma_1^2 & \rho\sigma_1\sigma_2 \\ \rho\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{vmatrix}, \text{ формула (16) является ее очевид-$$

ным обобщением для рассматриваемого случая.) Для практических приложений мы, разумеется, будем заменять σ и ρ их выборочными значениями s и r . Если матрицу \mathbf{B} удастся привести к диагональному виду, то нашу задачу можно будет считать решенной: обратная величина искомой дисперсии среднего взвешенного будет равна сумме обратных величин диагональных элементов полученной матрицы. Перепишем матрицу \mathbf{B}

$$\mathbf{B} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix}, \quad (17)$$

где $b_{ii} = \sigma_i^2$, $b_{ik} = b_{ki} = \rho_{ik}\sigma_i\sigma_k$.

Стадия 1

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1\mathbf{B} &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{11}\gamma_1 + b_{21} & b_{12}\gamma_1 + b_{22} & b_{13}\gamma_1 + b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = \end{aligned}$$

$$= \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ 0 & b_{12}\gamma_1 + b_{22} & b_{13}\gamma_1 + b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix}$$

при $\gamma_1 = -b_{21}/b_{11}$,

$$\mathbf{R}_2\mathbf{R}_1\mathbf{B} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \gamma_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ 0 & b_{22}' & b_{23}' \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ 0 & b_{22}' & b_{23}' \\ 0 & b_{32}' & b_{33}' \end{vmatrix} \text{ при } \gamma_2 = -b_{31}/b_{11}$$

$$b_{22}' = b_{22} + b_{12}\gamma_1, \quad b_{23}' = b_{23} + b_{13}\gamma_1,$$

$$b_{32}' = b_{32} + b_{12}\gamma_2, \quad b_{33}' = b_{33} + b_{13}\gamma_2.$$

Стадия 2

$$\mathbf{R}_2\mathbf{R}_1\mathbf{B}\mathbf{R}_1^T = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & b_{32}'' & b_{33}'' \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \gamma_3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & b_{32}'' & b_{33}'' \end{vmatrix},$$

$$\mathbf{R}_2\mathbf{R}_1\mathbf{B}\mathbf{R}_1^T\mathbf{R}_2^T = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & b_{32}'' & b_{33}'' \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & \gamma_4 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & b_{32}'' & b_{33}'' \end{vmatrix}.$$

Стадия 3

$$\mathbf{R}_3 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_1 \mathbf{B} \mathbf{R}_1^T \mathbf{R}_2^T = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \gamma_5 & 1 \end{vmatrix} \times$$

$$\times \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & b_{32}'' & b_{33}'' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & 0 & b_{33}'' \end{vmatrix},$$

$$\mathbf{R}_3 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_1 \mathbf{B} \mathbf{R}_1^T \mathbf{R}_2^T \mathbf{R}_3^T = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}'' & b_{23}'' \\ 0 & 0 & b_{33}'' \end{vmatrix} \times$$

$$\times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma_6 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}''' & 0 \\ 0 & 0 & b_{33}''' \end{vmatrix}.$$

Нам осталось обсудить определение выборочных коэффициентов корреляции r_{uv} . Поскольку информацией о величинах $u_i - \bar{u}$ и $v_j - \bar{v}$ мы как правило не располагаем остается использовать их моделирование. Дисперсии для величин l_1, l_2, l_3 заданы, распределение их предполагается нормальным, таким образом для вычисления оценок r_{uv} снимаются все препятствия: используются нормально распределенные случайные числа $\Delta_i \in N(0, 1)$ и $\Delta_j \in \hat{N}(0, 1)$ [12], а модельные величины $(u_i - \bar{u})$ и $(v_j - \bar{v})$ вычисляются как $s_u \Delta_i$ и $s_v \Delta_j$. Здесь же отметим, что вопрос о снятии закоррелированности величин \tilde{y}_1, \tilde{y}_2 и \tilde{y}_3 в [10] был решен неудовлетворительно, так как использованный для этой цели аппарат предполагал независимость этих значений, что в указанном случае заведомо не имело места. Рассмотренная выше процедура позволяет эту трудность преодолеть.

Теперь о том, когда следует ожидать ситуацию, при которой искомую величину по данным банка можно рассчитать несколькими способами. Ответ представляется почти очевидным: для этого достаточно, чтобы в уравнении связи (в нашем случае оно имело вид $y_1 + y_2 - y_3 = 0$) экспериментально определялись все слагаемые. (Реально в системе реакций (10) величины $\Delta_i H^\circ$ конечно, неразумно определять экспериментально все – здесь мы это условно принимаем, чтобы иметь удобный модельный объект).

В схеме взаимного согласования термодинамических данных, которая анализировалась до сих пор, предполагалось, что исходные величины и результаты согласования заданы вместе с их дис-

персиями. В действительности дело обстоит несколько сложнее, и к этому вопросу мы хотим обратиться теперь. Авторы фундаментального труда [4] во введении декларируют: “При оценке достоверности всех принимаемых величин ... ставилась задача определения их 95%-ного доверительного интервала с учетом величины возможных систематических ошибок”. Теперь мы хотим конкретизировать, что мы понимаем под реальным содержанием такого подхода. Привычнее и поэтому удобнее давать рекомендуемую величину вместе с ее погрешностью (а не с дисперсией!).

Если случайная составляющая погрешности выражена 95%-ным доверительным интервалом, который можно рассматривать как максимальное искажение результата случайными ошибками, то аналогично и систематическую составляющую можно рассматривать как максимальное искажение вследствие других каких-то причин; если первый источник характеризуется величиной $\delta_1 = 2\sigma_{\text{случ}}$, то для второго условно можно принять $\delta_2 = 2\sigma_{\text{сист}}$. (Сделаем одно уточнение: вместо величины $2\sigma_{\text{случ}}$ реально известно значение $t_{0,05}s(\bar{x})$ (где $t_{0,05}$ – критерий Стьюдента, а $s(\bar{x})$ – квадратичная ошибка среднего), но мы будем принимать это значение за оценку $2\sigma_{\text{случ}}$). При указанных допущениях становится возможным использование закона накопления ошибок для определения суммарной погрешности результата $\delta_\Sigma = (\delta_1^2 + \delta_2^2)^{1/2}$.

Конечно, все изложенное нельзя строго обосновать, но такой подход (в интуитивно понятном виде) позволяет учесть все источники искажения результатов измерений; строгое обоснование такого подхода – вероятно дело будущего. Формулы, используемые ранее в [7, 10], часто требовали знания дисперсии исходных данных. Возникает вопрос: как ее получить, если в справочнике данные представлены в описанной выше форме? Ответ: $\sigma_\Sigma^2 = \delta_\Sigma^2/4$, где величина σ_Σ^2 – требуемая оценка, а величина δ_Σ – суммарная погрешность, которая берется по данным справочника.

Мы уже отмечали, что использованная в [7, 10] и в настоящей статье схема обработки термодинамических данных основана на предположении, что исходные величины являются оценками нормального распределения. Может возникнуть соблазн обобщения этой схемы с тем, чтобы использовать более мощные современные средства особенно в вопросе, касающемся погрешностей, например, использовать робастные оценки [6]. В чем же состоит главное препятствие для подобного обобщения? При допущении о нормальном законе достаточно обратить коэффициент корреляции в ноль, чтобы данные стали некоррелированными, а значит независимыми, но два эти

понятия совпадают только в этом частном случае (т.е. при допущении о нормальном законе).

При переводе термодинамических данных в безразмерную форму, ключевую роль играет использование универсальной газовой постоянной. Для авторов это обстоятельство оказалось некоторой неожиданностью и нам представляется, что значение и смысл такого положения дел еще подлежит выяснению в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H. et al.* Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties. NBS. circ. 500. Washington, 1952.
2. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.-N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 643.
3. *Stull D.R., Prophet H., (Eds).* NSRDS-NBS. Washington. № 37. 1971.
4. *Гурвич Л.В., Вейц И.В, Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. 496 с.
5. *Смирнов Н.В., Большев Л.Н.* Таблицы для вычисления функции двухмерного нормального распределения. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. *Хьюбер Дж.П.* Робастность в статистике: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 304 с.
7. *Корнилов А.Н., Титов В.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 775.
8. *Корнилов А.Н., Титов В.А.* // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С.1159.
9. *Корнилов А.Н., Титов В.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1780.
10. *Корнилов А.Н., Титов В.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2103.
11. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962.
12. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. М.: Изд-во Наука, 1983. 416 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123.3

О ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

© 2009 г. **В. И. Косяков, В. А. Шестаков, Е. В. Грачёв**

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: vlad50@ngs.ru

Поступила в редакцию 28.03.2008 г.

Топологический изоморфизм полиэдров с трехвалентными вершинами и диаграмм плавкости трехкомпонентных систем позволяет свести задачу построения полного набора топологических видов диаграмм с заданным набором характеристик к задаче генерации помеченных кубических графов, представляющих собой проекции Шлегеля полиэдров. Рассмотрена задача перечисления возможных топологических типов диаграмм плавкости, содержащих M бинарных и N тройных стехиометрических конгруэнтно плавящихся соединений. Приведены соотношения, связывающие между собой топологические характеристики таких диаграмм. Найдено, что общее количество топологически различных типов диаграмм плавкости с одним бинарным и одним тройным соединениями с конгруэнтным типом плавления равно 64.

Сложность и трудоемкость исследования фазовых диаграмм приводит к необходимости поиска методов их прогноза. Основные математические особенности функциональной зависимости энергии Гиббса фаз от состава, температуры и давления не зависят от их природы, поэтому одни и те же разновидности фазовых диаграмм встречаются у химических систем, образованных из компонентов с разными типами химической связи. Это обстоятельство позволяет разделить задачу прогноза фазовых диаграмм на изучение особенностей их строения и на поиски взаимосвязи между свойствами компонентов системы и видом диаграммы, а также ее количественными параметрами. Отметим, что решение первой задачи сводится к разработке алгоритмов, позволяющих строить диаграммы заданного класса и определять общее число таких диаграмм, т.е. к решению задачи перечисления фазовых диаграмм (по аналогии с задачей перечисления графов [1]).

Предложен ряд подходов для решения подобных задач. В [2–4] для вывода возможных типов бинарных диаграмм использовали простые термодинамические модели фаз с небольшим числом варьируемых параметров. Результаты отображали в виде разбиения пространства комбинированных параметров моделей на области, в каждой из которых реализуется определенный геометрический тип диаграммы. Подобный подход позволяет выводить только такие диаграммы, которые удовлетворяют используемой форме математического описания термодинамических моделей фаз и выбранной области пространства параметров.

От этих ограничений свободен метод геометрической термодинамики [5, 6]. Он дает возможность обосновать разные типы фазовых реакций и, в принципе, исследовать геометрические особенности любых фазовых диаграмм. Такой подход применяли для составления генетических рядов бинарных диаграмм, отражающих постепенное изменение их геометрии при переходе от одного крайнего члена ряда к другому [7, 8]. Однако этот метод сложно использовать для вывода возможных типов тройных диаграмм. В учебных пособиях (например [9–12]) приводят отдельные примеры диаграмм, но не рассматривают множество диаграмм с заданными свойствами как систему. Проблема перечисления фазовых диаграмм в этих литературных источниках не ставилась.

Компактным способом изображения строения фазовой диаграммы является ее топологический граф. Для его построения достаточно в качестве вершин выбрать ключевые элементы диаграммы, а ребрами показать порядок их объединения в геометрическую модель диаграммы. При таком подходе любая диаграмма представляется в виде конструкции, построенной из конечного набора фрагментов, а ее топологический образ позволяет определить, из каких фрагментов она построена и как они соединяются в геометрической модели диаграммы.

Таким образом, топологическую модель можно рассматривать как план сборки диаграммы из заданного набора деталей “конструктора фазовых диаграмм”. Элементы такого подхода рассмотрены в ряде работ, в которых в качестве ключевых фрагментов бинарных и тройных $T-x_1-x_2$ -диаграмм выбирали одно-, двух- и трехфазные области [13], фазы и двухфазные области

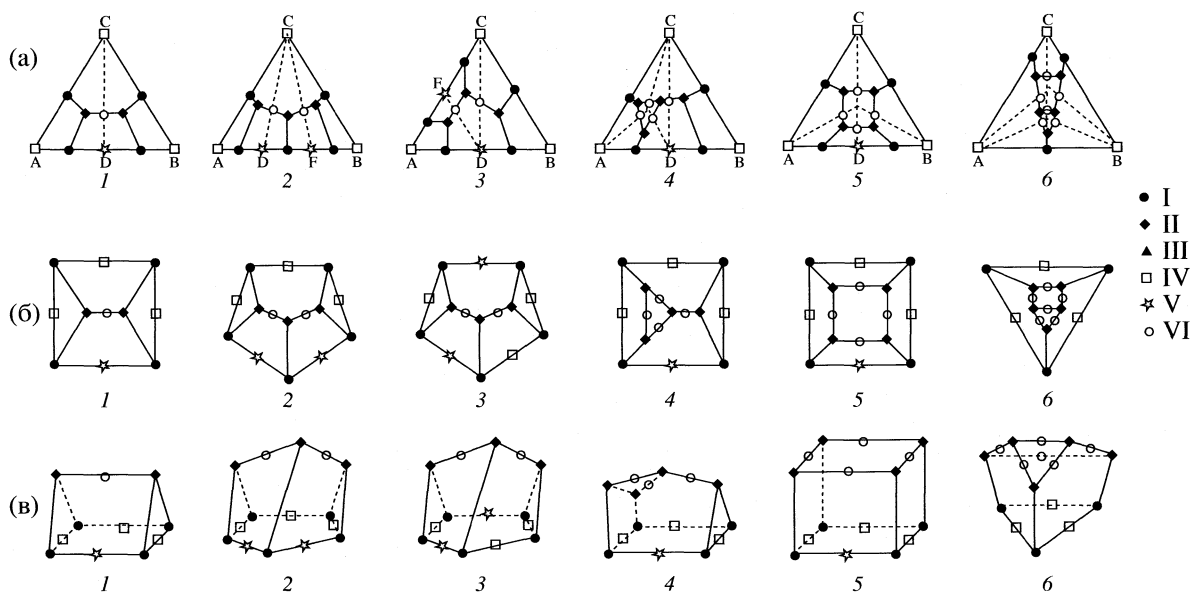


Рис. 1. Примеры диаграмм плавкости систем с одним и двумя конгруэнтно плавящимися соединениями (а), соответствующих им кубических графов (б) и полиэдров (в); I – двойная эвтектика, II – тройная эвтектика, III – тройная перитектика, IV – компонент, V – двойное соединение, VI – точка Ван Рейна.

[14], инвариантные фазовые равновесия [15]. В [16] показано, что удобным топологическим образом диаграммы плавкости тройной системы является кубический граф, каждой вершине которого принадлежат три ребра. Вершины контура графа символизируют трехфазные равновесия в бинарных ограничивающих системах, а внутренние вершины – четырехфазные равновесия в тройной системе. Внешние ребра соответствуют отрезкам линий ликвидуса бинарных ограничивающих систем, внутренние – моновариантным линиям поверхности ликвидуса тройной системы. Вывод различных типов диаграмм плавкости тройных систем можно свести к задаче генерации таких графов. Рассмотрим для примера задачу перечисления тройных диаграмм с единственным жидким раствором и одним или двумя соединениями постоянного состава с конгруэнтным типом плавления. Будем также полагать, что фазовые переходы в компонентах и соединениях отсутствуют, и соединения не распадаются на компоненты и другие соединения при понижении температуры.

Примеры диаграмм плавкости систем с одним и двумя конгруэнтно плавящимися соединениями схематично изображены на рис. 1а. Пунктирными линиями показаны схемы триангуляции поверхности солидуса. Каждой из них однозначно соответствует сеть из инвариантных точек и моновариантных линий на поверхности ликвидуса. Инвариантные точки на контуре диаграммы соответствуют эвтектическому равновесию расплава L с двумя твердыми фазами – компонентами или бинарными соединениями. Внутри треугольника расположены точки, показывающие состав

расплава, находящегося в равновесии с тремя твердыми фазами. Каждая такая точка принадлежит трем моновариантным линиям. Инвариантные точки на рис. 1 отражают эвтектическую фазовую реакцию, которая при понижении температуры описывается уравнением $L = S_1 + S_2 + S_3$.

В диаграммах, рассматриваемых в настоящей статье, возможны также инвариантные перитектические реакции $L + S_1 = S_2 + S_3$ ¹. Будем считать, что моновариантные линии направлены в сторону понижения температуры, тогда три линии сходятся к эвтектической точке и две – к перитектической. Кроме того, в рассматриваемых системах могут реализоваться квазибинарные эвтектические равновесия $L = S_1 + S_2$. Состав расплава в этом случае отражается точкой Ван Рейна, расположенной на пересечении проекции моновариантной линии с линией триангуляции на поверхности солидуса. В точке Ван Рейна моновариантная линия имеет температурный максимум, на схеме диаграммы ему соответствует двухвалентная вершина. Она разделяет моновариантную линию (L, S_1, S_2) на два отрезка, направленных от двухвалентной вершины

На рис. 1а показаны варианты диаграмм с максимальным числом точек Ван Рейна. Подобные схемы приведены в классических работах Н.С. Курнакова [17]. На рис. 1б изображены кубические графы, изоморфные диаграммам

¹ В тройных системах возможны также реакции $L + S_1 + S_2 = S_3$ и $L + S_1 = S_2$, но они соответствуют образованию соединений, плавящихся с разложением.

рис. 1а. Внешние вершины графа отвечают эвтектическим точкам бинарных ограничивающих систем, а внутренние вершины – точкам тройных эвтектик. Внешние ребра графов помечены двухвалентными вершинами, отвечающими кристаллизации компонентов или бинарных соединений, а на внутренних ребрах расставлены точки Ван Рейна.

В [18] показано существование топологического изоморфизма между диаграммами плавкости тройных систем и полиэдрами с трехвалентными вершинами. Действительно, каждому кубическому графу можно поставить в соответствие определенный полиэдр. Для его построения достаточно вытянуть внутренние ребра и вершины графа в третье измерение, сохраняя их связность². Для того, чтобы полученный таким образом полиэдр отражал строение определенной диаграммы плавкости, необходимо пометить его вершины и ребра в соответствии с разметкой графа (рис. 1в).

Рассмотрим ряд систем с одинаковыми термодинамическими моделями твердых фаз, у которых плавно изменяются зависимости избыточной энергии Гиббса расплава от состава. Это приведет к изменению координат тройных эвтектик и положения моновариантных линий на поверхности ликвидуса. В результате точка тройной эвтектики может перейти в другую область триангуляции, что приведет к исчезновению квазибинарной эвтектики и к изменению вида четырехфазного равновесия. Множество возможных фазовых диаграмм рассматриваемого класса как раз и отличается относительным расположением линий триангуляции и сетки из моновариантных линий и инвариантных точек. Построение разных вариантов такого расположения с помощью геометрических построений или термодинамических моделей может рассматриваться в качестве возможных методов генерации фазовых диаграмм. Однако возможность вывода полного множества фазовых диаграмм такими способами весьма проблематична. Сложность подобных построений возрастает при увеличении числа фаз в системе, что затрудняет разработку основанных на них эффективных алгоритмов построения фазовых диаграмм. Более приемлемым методом представляется генерация их топологических графов.

Пусть в системе присутствует M бинарных и N тройных соединений, плавящихся без разложения. Тогда внешний контур графа является многоугольником с $M + 3$ вершинами. Каждая его вершина соответствует бинарной эвтектике. Для того чтобы различать внешние ребра графа, от-

вечающие плавлению компонентов и соединений, пометим их соответствующими символами. Количество внутренних трехвалентных вершин графа равно количеству треугольников схемы триангуляции $M + 2N + 1$. Количество внутренних граней графа равно $M + N + 3$, из них $M + 3$ граней, примыкающих к контуру графа, соответствуют полям первичной кристаллизации компонентов и бинарных соединений. Остальные грани, отвечающие полям кристаллизации тройных соединений, с контуром не соприкасаются. Так как рассматриваются только конгруэнтно плавящиеся соединения, каждая такая грань окружает внутреннюю вершину на схеме триангуляции концентрического треугольника. Естественно, что точки квазибинарных эвтектик могут располагаться только на ребрах таких граней.

Общее число внутренних ребер равно $2M + 3N + 3$, из них $M + 3$ выходит из внешних вершин. Поэтому число квазибинарных эвтектик e_2 лежит в интервале от 1 до $M + 3N$. Его максимальное значение наблюдается, когда все внутренние трехвалентные вершины являются тройными эвтектиками. При добавлении одной перитектической реакции исчезают одна тройная и одна квазибинарная эвтектика. Поэтому для рассматриваемого класса диаграмм выполняются соотношения:

$$1 \leq n_{3e} \leq M + 2N + 1, \quad n_p = M + 2N - n_{3e} + 1,$$

$$e_2 = n_{3e} + N - 1.$$

Кроме того, $n_{2e} = M + 3$. Здесь n_{2e} и n_{3e} – количество двойных и тройных эвтектик, n_p – количество тройных перитектик. Таким образом, задание параметров M , N и n_{3e} полностью определяет остальные величины. Алгоритм генерации всех возможных диаграмм с заданным количеством бинарных и тройных соединений включает следующие шаги.

1. Выбор схемы триангуляции поверхности ликвидуса или эквивалентного полиэдра.
2. Построение графа диаграммы плавкости.
3. Разметка внутренних вершин графа символами тройных перитектик и эвтектик.
4. Разметка внутренних ребер, не примыкающих к контуру графа, символами квазибинарных эвтектик.

Задача перечисления фазовых диаграмм с бинарными и тройными соединениями, плавящимися без разложения, сводится к перебору всех возможных способов разметки графа. Естественно, что при этом необходимо считать эквивалентными графы, связанные между собой операциями вращения и зеркального отражения.

² Обратная операция проектирования вершин и ребер на одну из граней полиэдра дает его граф, обычно называемый проекцией Шлегеля.

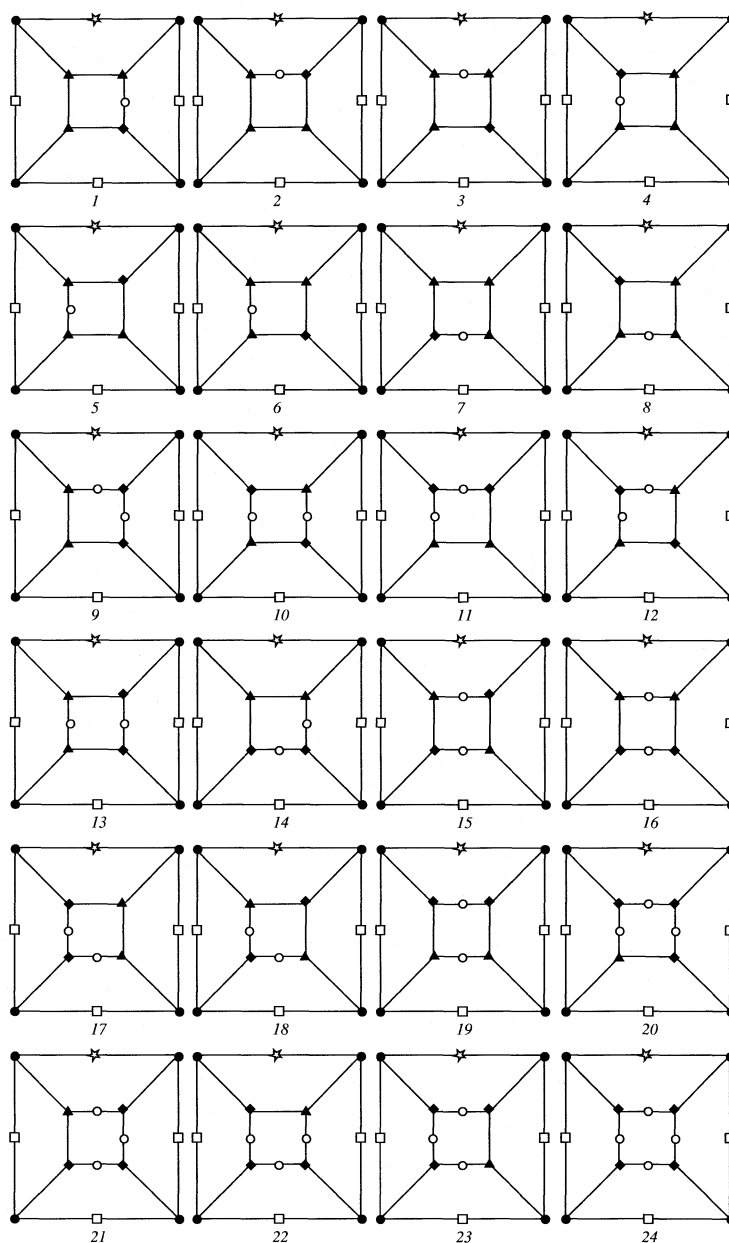


Рис. 2. Все возможные варианты разметки вершин графа 4^6 , топологически эквивалентного кубу. Обозначения см. рис. 1.

На рис. 2 показаны все варианты разметки вершин графа 4^6 , топологически эквивалентного кубу³. Один из таких графов и соответствующая ему диаграмма плавкости были приведены на рис. 1 (5). Рис. 2 построен с использованием разработанной нами программы генерации диаграмм

³ Для наглядности можно дополнительно пометить ребра графа стрелками, показывающими направление понижения температуры вдоль соответствующих моновариантных линий на диаграмме плавкости. Однако эта информация избыточна и не является необходимой для генерации фазовых диаграмм.

плавкости с соединениями постоянного состава. Из него видно, что существует 24 варианта разметки такого графа. Каждому из них отвечает один из возможных вариантов диаграммы плавкости (рис. 3). Из рис. 1 (4) видно, что существует еще одна схема триангуляции для диаграмм с одним бинарным и одним тройным соединением, отвечающая полиэдру $3^24^25^2$ с двумя треугольными, двумя четырехугольными и двумя пятиугольными гранями. Проведенный с помощью программы перебор вариантов разметки этого графа показал, что ему соответствуют 40 видов фазовых

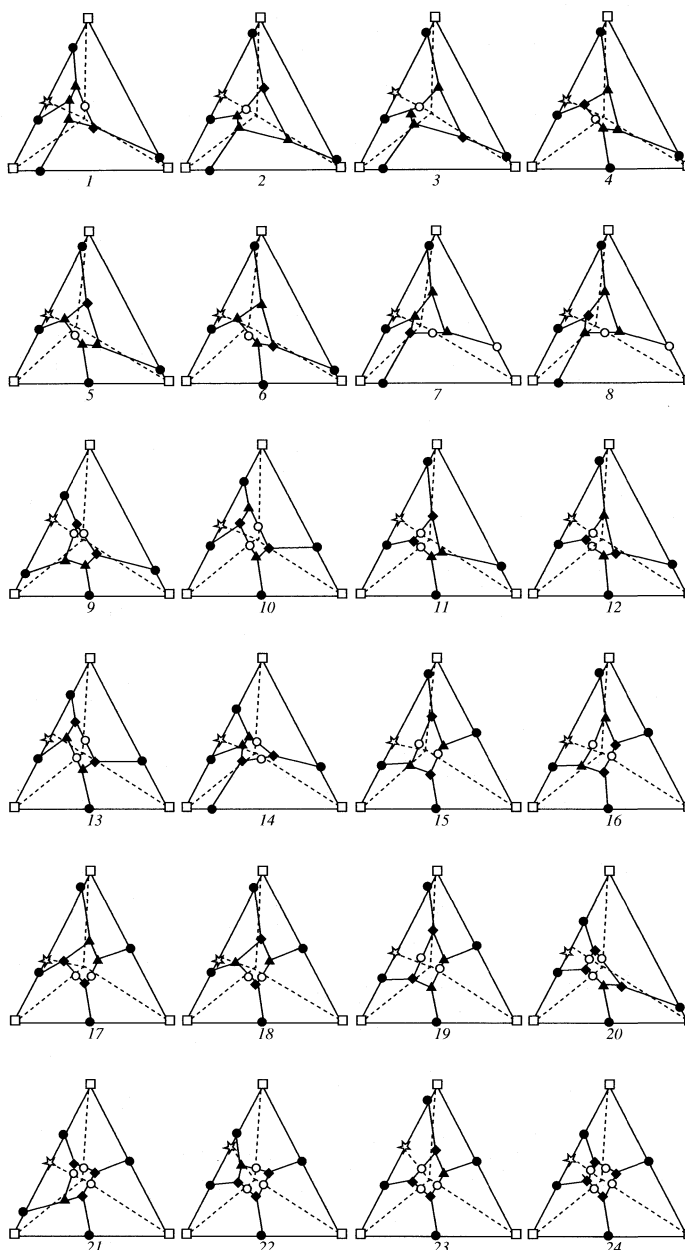


Рис. 3. Диаграммы плавкости, отвечающие представленным на рис. 2 вариантам разметки.

диаграмм. Таким образом, общее количество топологически различных типов диаграмм плавкости с одним бинарным и одним тройным соединениями с конгруэнтным типом плавления равно 64.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстигнеев В.А., Касьянов В.Н. Толковый словарь по теории графов. Новосибирск: Наука, 1999. 291 с.
2. Аптекарь И.Л., Исаева Л.Г. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 1. С. 120.
3. Бошков Л.З. // Там же. 1987. Т. 294. № 4. С. 901.
4. Гуфан А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 5. С. 648.
5. Млодзеевский А.Б. Геометрическая термодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1956. 92 с.
6. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
7. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
8. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
9. Vogel R. Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Acad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.

10. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
11. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
12. *Халдоянц К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
13. *Штейн В.С.* // Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1981. С. 222.
14. *Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф.* // Геология и геофизика. 1996. № 12. С. 7.
15. *Connel R.G.* // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 2. P. 6.
16. *Косяков В.И.* // Докл. АН, 2000. Т. 374. № 3. С. 356.
17. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1936. 193 с.
18. *Косяков В.И., Шестаков В.А.* // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 5. С. 646.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.473.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕЛЬТА-ЛАКТОНОВ

© 2009 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, Е. Н. Буракова**,
Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева***

*Университет города Росток, Германия

**Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

***Болгарская академия наук, Институт органической химии, София

E-mail: roganov@tut.by

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

Методом калориметрии сгорания определены величины энтальпий образования δ -гексанолактона и δ -нонанолактона. Выполнен конформационный анализ и проведены квантово-химические расчеты равновесных структур, фундаментальных колебаний, моментов инерции и полных энергий наиболее устойчивых конформеров δ -пентанолактона (I), δ -гексанолактона (II) и δ -нонанолактона (III) методами V3LYP/6-311G(d,p), V3LYP/6-311++G(d,p) и G3MP2. На основании экспериментально полученных ИК-спектров и рассчитанных колебательных частот предложено отнесение частот колебаний для устойчивых конформаций. Определены величины термодинамических свойств I–III в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. Выполнен термодинамический анализ процессов взаимной изомеризации в газовой и жидкой фазах в температурном интервале 298.15–900 К и жидкофазной полимеризации γ - и δ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты в интервале 298.15–500 К.

Среди лактонов с шестичленным циклом с термодинамической точки зрения экспериментально изучен только незамещенный δ -пентанолактон. Величина энтальпии образования его в жидкости при 298.15 К получена калориметрически [1] и из изучения равновесий в реакции гидролиза лактона [2]: -437.6 ± 0.8 и -436.4 ± 2.9 кДж/моль соответственно. Энтальпия испарения определена микрокалориметрическим методом [1] и из эбулиометрических измерений давлений паров [2]: 58.0 ± 0.4 и 60.2 ± 1.3 кДж/моль соответственно. Величина жидкофазной энтропии при 298.15 К (219.0 Дж/(К моль)) найдена из измерений теплоемкости в интервале 14–340 К с экстраполяцией к 0 К по функции Дебая [3, 4].

В [5–7] начаты исследования термодинамики лактонов. Цель настоящей работы – проведение комплексных исследований термодинамических свойств δ -пентанолактона (I), δ -гексанолактона (II) и δ -нонанолактона (III): определение энтальпий сгорания и образования для алкилзамещенных лактонов II и III, изучение конформационного состояния I–III и на основе спектральных и молекулярных данных проведение расчетов термодинамических свойств веществ в состоянии идеального газа; выполнение термодинамического анализа процессов изомеризации и полимеризации γ - и δ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов. Коммерческие образцы (фирмы “Acros”, “Alfa Aesar”) исследуемых

δ -лактонов дополнительно очищались фракционной перегонкой при пониженном давлении, затем вакуумировались для удаления следов воды. Содержание основного компонента в образцах (>99.9%) определялось методом капиллярной хроматографии, содержание воды – методом кондуктометрического титрования.

Калориметрический эксперимент. Теплоты сгорания II ($\rho = 1.037$ г/см³) и III ($\rho = 0.893$ г/см³) измеряли в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Методика и особенности проведения калориметрического эксперимента описаны в [8, 9]. Тепловое значение калориметра устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j. По результатам десяти опытов тепловое значение составило 14802.6 ± 0.9 Дж/К. Экспериментальные данные по определению энергии сгорания II и III представлены в табл. 1. Вычисление значений энтальпий сгорания и образования проводилось по методике [10]. Атомные массы взяты из [11], значения энтальпий образования воды и CO₂ – из [12]. Величины энтальпий сгорания и образования II и III при 298.15 К приведены в табл. 2.

Определения давлений паров и энтальпий испарения. Энтальпии испарения δ -лактонов I–III определены методом потока по [8, 13, 14]. Данные по давлениям пара опубликованы в [6]. Энтальпии испарения лактонов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты калориметрического эксперимента по сжиганию δ -лактонов ($T = 298.15$ К, $p^\circ = 0.1$ МПа)

m , г	m' , г	m'' , г	ΔT_c , К	$-(\epsilon_{\text{калор}})(-\Delta T_c)$, Дж	$-(\epsilon_{\text{кон}})(-\Delta T_c)$, Дж	ΔU_{decomp} (HNO_3), Дж	$\Delta U_{\text{кор}}$, Дж	$-m'\Delta_c u'$, Дж	$-m''\Delta_c u''$, Дж	$-\Delta_c u^\circ$ (liq), Дж/г
δ-гексанолактон										
0.378861	0.002864	0.286734	1.64447	24342.4	30.40	46.59	8.59	48.53	13293.27	28970.6
0.362711	0.003855	0.291774	1.63008	24129.5	30.11	47.78	8.45	65.32	13526.93	28979.3
0.353102	0.003146	0.286407	1.59280	23577.5	29.29	45.09	8.23	53.31	13278.11	28949.4
0.356663	0.002983	0.275114	1.56507	23167.1	28.75	44.79	8.09	50.55	12754.56	28985.1
0.308780	0.003736	0.290991	1.52136	22520.2	27.76	43.60	7.68	63.31	13490.63	28961.4
0.408758	0.003155	0.279726	1.68144	24889.6	31.16	49.27	8.87	53.46	12968.38	28967.8
0.349445	0.003204	0.284487	1.58075	23399.2	29.01	46.89	8.12	54.29	13189.10	28988.2
δ-нонанолактон										
0.307880	0.003425	0.293849	1.62692	24082.7	29.91	47.48	7.62	58.04	13623.13	33702.4
0.333224	0.002738	0.281542	1.64524	24353.9	30.37	47.78	7.77	46.40	13052.57	33700.3
0.331919	0.003053	0.296524	1.68934	25006.6	31.32	47.78	8.02	51.73	13747.15	33692.8
0.313367	0.003205	0.304512	1.67212	24751.7	30.95	47.78	7.89	54.31	14117.48	33683.0
0.299573	0.003398	0.298920	1.62336	24030.0	29.83	46.59	7.60	57.58	13858.23	33680.6
0.292845	0.00264	0.271903	1.52302	22544.7	27.82	44.79	7.07	44.73	12605.69	33704.5
0.304145	0.002842	0.283603	1.58516	23464.4	29.12	45.69	7.42	48.16	13148.12	33681.9

Обозначения: m , m' , m'' – масса вещества, хлопка и ампулы соответственно. Расшифровка остальных символов дана в [10]. Для δ -гексанолактона и δ -нонанолактона величина $(-\Delta_c u)$ равна 28971.7 ± 5.2 и 33692.2 ± 3.9 Дж/г соответственно.

Таблица 2. Энтальпийные характеристики δ -лактонов при 298.15 К (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_c H_m^\circ$ (ж)	$-\Delta_f H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_f^\circ H_m$ [6]	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
δ -Пентанолактон	2673.3 ± 0.5 [1]	437.6 ± 0.8 [1]	58.2 ± 0.3	379.4 ± 0.9
δ -Гексанолактон	3310.6 ± 1.4	479.6 ± 1.6	61.0 ± 0.1	418.6 ± 1.6
δ -Нонанолактон	5270.9 ± 1.7	557.3 ± 2.1	70.7 ± 0.4	486.6 ± 2.1

Спектроскопические исследования. ИК-спектры в интервале (4000–150) см^{-1} жидких δ -лактонов I–III измерены при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на спектрометре Bruker IFS 113v FTIR по методике “capillary film”, разрешающая способность составляла 1 см^{-1} , число проходов – 64.

РАСЧЕТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Конформационный анализ лактонов I–III, оптимизация геометрии их устойчивых конформеров производились методом функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленных базисах B3LYP/6-311++G(d,p) для I и 6-311G(d,p) для II, III с использованием программы GAUSSIAN 03 [15]. Установлено, что незамещенный лактон I представлен двумя парами зеркально-изомерных конформеров: “полукресло” и “ванна”, лактон II –

тремя парами устойчивых зеркально-изомерных энергетически равноценных пространственных форм (рис. 1).

Аналогично I и II, цикл δ -нонанолактона реализуется в стереоизомерных формах “полукресла” и “ванны”. В целом молекула лактона представлена большим числом конформеров из-за различного пространственного строения и расположения бутильного заместителя относительно цикла. Конформационное распределение δ -нонанолактона определялось методом “случайного поиска”. В качестве исходных в расчете принимались пространственные конфигурации цикла с произвольным строением и расположением бутильного волчка в пространстве. Затем выделялись три двугранных угла, характеризующих строение алкильной боковой цепи. В дальнейшем двугранные углы менялись произвольным образом с последующей оптимизацией всей молеку-

Таблица 3. Термодинамические свойства δ -лактонов (идеальный газ)

T, К	C_p°	S_m°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
	Дж/(К моль)				кДж/моль	
δ -пентанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	351.38	-351.38
100	53.10	261.21	41.38	219.83	362.44	-330.46
150	64.12	284.78	47.10	237.68	366.96	-313.48
200	76.87	304.91	52.90	252.00	371.32	-294.99
273.16	99.33	332.07	62.24	269.83	377.57	-266.03
298.15	107.72	341.13	65.70	275.43	379.60	-255.74
300	108.34	341.79	65.96	275.83	379.75	-254.97
400	142.24	377.63	80.82	296.81	386.92	-212.25
500	172.79	412.73	96.24	316.49	392.51	-167.90
600	198.53	446.58	111.21	335.37	396.67	-122.56
700	219.93	478.83	125.26	353.58	399.58	-76.63
800	237.81	509.40	138.24	371.16	401.42	-30.11
900	252.83	538.30	150.16	388.14	402.35	16.10
1000	265.53	565.62	161.08	404.53	402.50	62.61
1100	276.32	591.44	171.08	420.36	402.03	109.11
1200	285.51	615.89	180.24	435.65	401.04	155.54
1300	293.37	639.06	188.65	450.41	399.63	201.89
1400	300.12	661.05	196.38	464.68	397.94	248.04
1500	305.94	681.96	203.49	478.47	395.99	294.09
δ -гексанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	385.04	-385.04
100	62.23	273.03	45.00	228.03	398.90	-357.94
150	79.53	301.54	53.64	247.90	404.27	-336.26
200	96.88	326.76	62.27	264.49	409.28	-312.83
273.16	124.48	360.94	75.17	285.77	416.40	-276.36
298.15	134.46	372.26	79.72	292.54	418.70	-263.44
300	135.21	373.09	80.06	293.04	418.87	-262.48
400	175.11	417.48	98.87	318.60	426.97	-209.07
500	210.95	460.48	117.79	342.69	433.26	-153.82
600	241.18	501.69	135.92	365.77	437.88	-97.47
700	266.41	540.81	152.81	388.00	441.04	-40.46
800	287.58	577.79	168.37	409.42	442.94	17.22
900	305.46	612.72	182.64	430.08	443.75	74.47
1000	320.64	645.71	195.70	450.01	443.64	132.06
1100	333.57	676.88	207.66	469.22	442.78	189.60
1200	344.63	706.39	218.63	487.77	441.30	247.03
1300	354.12	734.36	228.69	505.66	439.31	304.34
1400	362.28	760.90	237.95	522.95	436.98	361.40
1500	369.33	786.14	246.48	539.66	434.33	418.31

Таблица 3. Окончание

T, К	C_p°	S_m°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
	Дж/(К моль)				кДж/моль	
δ-нонанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	437.11	-437.11
100	99.89	327.01	66.69	260.32	457.87	-391.81
150	124.43	372.22	81.93	290.29	465.57	-357.05
200	148.54	411.31	95.59	315.72	472.82	-319.78
273.16	188.16	463.53	115.19	348.34	483.23	-262.05
298.15	202.78	480.74	122.05	358.68	486.60	-241.67
300	203.88	482.00	122.57	359.44	486.84	-240.14
400	263.03	549.35	150.99	398.36	498.64	-155.97
500	316.74	614.56	179.70	434.86	507.57	-69.07
600	362.40	677.00	207.26	469.74	513.86	19.46
700	400.74	736.28	233.00	503.28	517.83	108.95
800	433.08	792.32	256.72	535.60	519.79	199.42
900	460.50	845.21	278.47	566.74	520.06	289.14
1000	483.86	895.16	298.38	596.78	518.90	379.36
1100	503.81	942.36	316.61	625.76	516.58	469.45
1200	520.89	987.03	333.31	653.72	513.32	559.32
1300	535.56	1029.35	348.63	680.72	509.27	648.96
1400	548.20	1069.53	362.71	706.81	504.72	738.16
1500	559.12	1107.72	375.68	732.03	499.68	827.11

лы. Было установлено, что δ-нонанолактон представлен шестью хиральными конформерами.

Определение относительных энергий конформеров лактонов I–III выполнено составным методом G3MP2 [16].

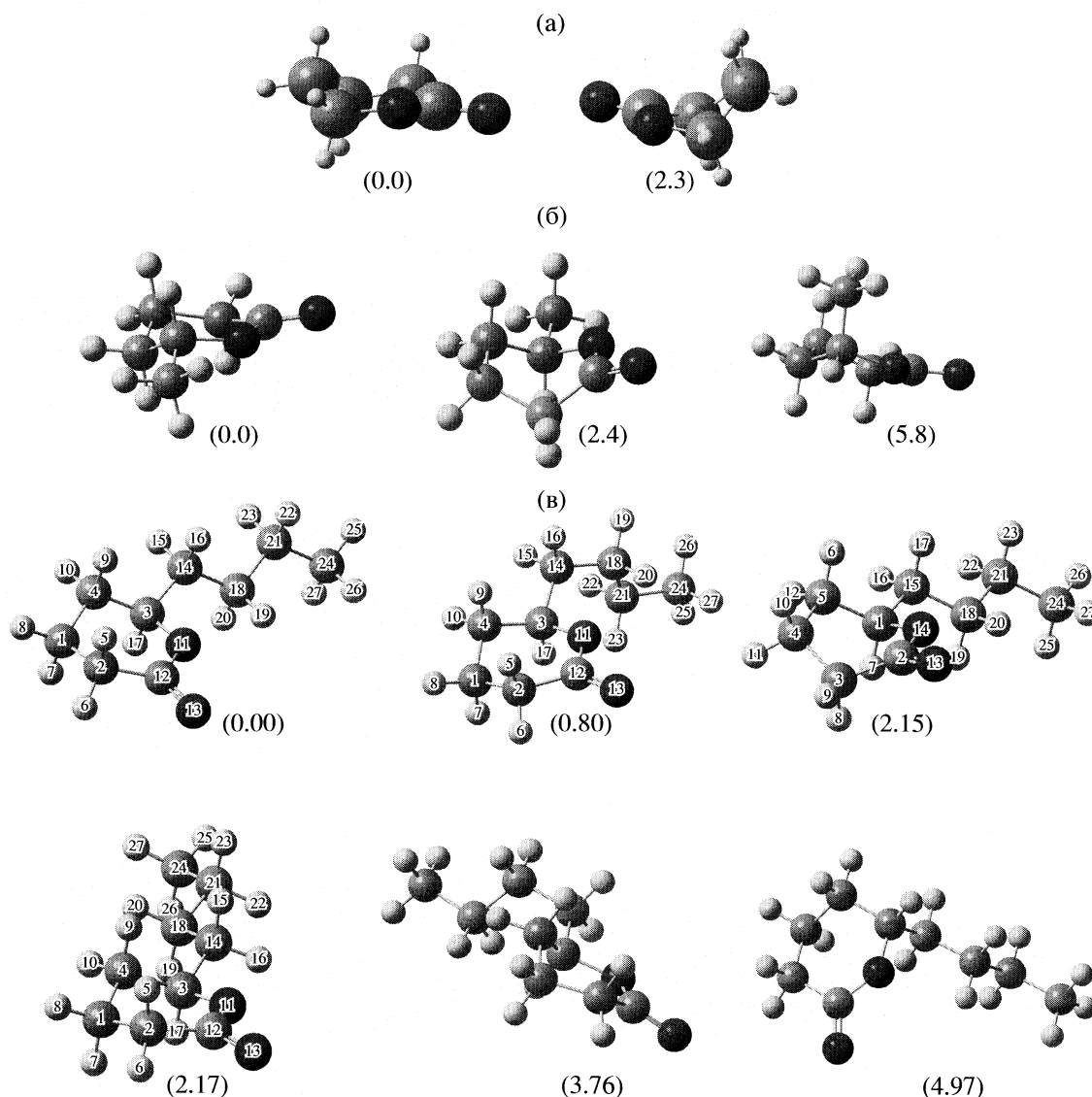
ИК-спектр δ-пентанолактона измерен в интервале 4000–400 см⁻¹ в жидкой фазе и в интервале 500–200 см⁻¹ в растворе хлороформа. ИК-спектры жидких δ-гексано- и δ-нонанолактона получены в интервале 3400–150 см⁻¹.

Фундаментальные колебания для каждой устойчивой конформации соединений также получены в квантово-химических расчетах: V3LYP в базисе 6-311++G(d,p) для δ-пентанолактона и в базисе 6-311G(d,p) для δ-гексано- и δ-нонанолактонов. Интерпретация экспериментальных колебательных спектров выполнена на основании сравнения экспериментальных и рассчитанных частот, а также характеристичности отдельных типов колебаний при сравнении их со спектрами родственных соединений. Для I в измеренных спектрах обнаружено 37 фундаментальных колебаний из 39, для II – 43 из 48 и для III – 59 из 75.

Недостающие в измеренных спектрах лактонов волновые числа взяты из совокупностей расчетных фундаментальных частот, которые хорошо

воспроизводят экспериментальные, для наиболее устойчивых конформаций соединений. Масштабирующий множитель находился в окрестностях тех частот, которые отсутствуют в экспериментальном спектре, и усреднялся для всех лактонов. Так, для интервала частот от 0 до 1240 см⁻¹ масштабированный множитель равен 0.9961, для области выше 1240 см⁻¹ – 0.9778.

Моменты инерции молекулы δ-пентанолактона для каждой устойчивой конформации (“полукресло” и “ванна”) найдены экспериментально из микроволновых спектров [17]. Величины моментов инерции конформеров II и III получены из расчетов методом V3LYP в базисе 6-311G(d,p). Фундаментальные колебания и произведения моментов инерции для каждого лактона приводятся ниже (звездочкой отмечены расчетные частоты): δ-пентанолактон: 2960, 2960, 2910, 2910, 2887, 2887, 2861, 2861, 1719, 1481, 1463, 1445, 1434, 1401, 1385, 1343, 1331, 1279, 1259, 1237, 1186, 1158, 1106, 1079, 1053, 983, 939, 931, 879, 827, 748, 652, 561, 507, 458, 418, 326, 152*, 97* см⁻¹, $I_A I_B I_C = 27648.15 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$; δ-гексанолактон: 2978, 2957, 2951, 2936, 2936, 2913, 2883, 2883, 2878, 2878, 1747, 1461, 1461, 1446, 1446, 1420, 1387, 1376, 1357, 1342, 1329, 1293, 1257*, 1247, 1175, 1168, 1139, 1109, 1070,



Геометрическое строение устойчивых конформеров δ -лактонов: а – δ -пентанолактон, б – δ -гексанолактон, в – δ -нонанолактон. В скобках приведены относительные энергии ΔE (кДж/моль)

1054, 988, 979, 934, 915, 865, 847, 746, 636, 552, 545, 463, 442, 424, 299, 264*, 227*, 97*, 93* cm^{-1} , $I_A I_B I_C = 81181.70 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$; δ -нонанолактон: 2957, 2934, 2934, 2934, 2934, 2934, 2873, 2873, 2873, 2873, 2864, 2864, 2864, 2864, 2864, 1734, 1468, 1468, 1468, 1468, 1468, 1443, 1390, 1384, 1379, 1364, 1342, 1332, 1308*, 1305*, 1290*, 1241, 1241, 1241, 1191, 1191, 1169, 1169, 1137, 1116, 1086, 1072, 1048, 1028, 972, 950, 931, 931, 862, 854, 854, 758, 753, 730, 657, 547, 547, 489, 4500, 435, 403, 285, 278*, 269*, 249*, 240*, 140*, 121*, 99*, 71*, 64*, 52* cm^{-1} , $I_A I_B I_C = 1244629.62 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$.

Определения величин термодинамических функций по молекулярным и спектральным данным проводились по методике [18, 19] для наиболее устойчивого конформера каждого соедине-

ния. Вклад смешения стереоизомерных форм найден по методике [18]. При этом составы равновесных смесей стереоизомеров лактонов I–III для различных температур найдены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Определения энтальпий и энергий Гиббса образования при различных температурах проведены с использованием полученных величин энтальпий образования при 298.15 К (табл. 2), приведенных функций лактонов (табл. 3) и термодинамических функций элементов из [20].

Полученная по молекулярным и спектральным данным величина абсолютной энтропии δ -пентанолактона при 298.15 К (341.13 Дж/(К моль)) практически совпадает с экспериментальной энтропией соединения [3, 4], пересчитанной на газовую

Таблица 4. Термодинамические свойства γ -, δ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты в жидкой фазе ($\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль, S_m° , Дж/(К моль))

T, К	$-\Delta_f H_m^\circ$	S_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	S_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	S_m°
	γ -пентанолактон		δ -пентанолактон		4-пентеновая кислота	
298.15	460.90	226.88	437.60	219.02	432.70	233.84
400.00	461.43	281.45	439.53	271.68	431.68	297.53
500.00	460.96	330.08	439.62	319.06	429.30	350.58
600.00	459.15	374.81	438.28	362.94	425.82	398.50
700.00	456.19	416.14	435.70	403.67	421.38	442.19
800.00	452.21	454.47	432.04	441.58	416.10	482.33
900.00	447.38	490.15	427.46	476.96	410.11	519.44

фазу с использованием значений энтальпии испарения и давлений паров из [6] (S_m° (г, 298.15) = 341.38 Дж/(К моль)), что свидетельствует о надежности результатов выполненного расчета всех термодинамических функций, представленных в табл. 3.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ γ - И δ -ПЕНТАНОЛАКТОНОВ

На катализаторах кислот природы лактоны могут подвергаться перегруппировкам с образованием изомерных лактонов с другим размером цикла, причем изомерные переходы идут через промежуточное образование соответствующих алкеновых кислот [21–26]. Однако предпринятые нами попытки экспериментального изучения равновесий взаимной изомеризации γ - и δ -пентанолактонов через образующуюся 4-пентеновую кислоту не увенчались успехом из-за чрезвычайно легкой полимеризации δ -пентанолактона, который превращается в полимер уже при стоянии. Сведения о получении гомополимера из γ -пентанолактона отсутствуют, сополимеризация же его протекает только на высокоактивных катализаторах с образованием блок-сополимеров [27]. В целом же, образование полиэфиров из лактонов обычно протекает в значительно более мягких условиях по сравнению с реакциями поликонденсации гидроксикислот, при этом отпадает также необходимость удаления низкомолекулярных продуктов [27].

Нами выполнен термодинамический анализ процессов взаимной изомеризации и полимеризации изомерных γ - и δ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты.

В качестве исходных для определения составов равновесных смесей изомерных δ -пентанолактона, γ -пентанолактона и 4-пентеновой кислоты при различных температурах в газовой фазе использовались величины термодинамических свойств, полученные нами в экспериментальных измерениях и определениях по молекулярным и спектральным данным ([5, 8], табл. 3). Для определения термодинамических характеристик жидкофазных процессов величины абсолютных энтропий лактонов и 4-пентеновой кислоты в газовой фазе пересчитаны на жидкость с использованием величин энтальпий испарения и давлений паров из [6–8]. Поскольку γ - и δ -лактоны термически устойчивы до температур 800–900 К [28], полученные величины свойств указаны в табл. 4 для интервала 298.15–900 К.

По данным [5, 8] и табл. 4 с использованием уравнения изотермы реакции, получены термодинамические характеристики реакций ($\Delta H_{\text{изомер}}^\circ$, $\Delta S_{\text{изомер}}^\circ$, $\Delta G_{\text{изомер}}^\circ$ и $K_{\text{изомер}}$), а затем по методике для последовательных реакций [29] определены составы равновесных смесей δ - и γ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты при различных температурах (табл. 5)

Из данных табл. 5 видно, что в газовой фазе при температурах 298.15 и 400 К равновесие практически полностью смещено в сторону образования γ -пентанолактона, с ростом температуры содержание его в равновесной смеси постепенно уменьшается и основным компонентом реакционной смеси становится 4-пентеновая кислота. δ -Пентанолактон во всем температурном интервале в газовой и жидкой равновесных смесях присутствует в следовых количествах. Основным компонентом жидких равновесных смесей в рас-

Таблица 5. Составы равновесных смесей (мол. %) δ -пентанолактона, γ -пентанолактона и 4-пентеновой кислоты при различных температурах в газовой (г) и жидкой (ж) фазах

T, К	γ -Пентанолактон		δ -Пентанолактон		4-Пентеновая кислота	
	г	ж	г	ж	г	ж
298.15	99.996	99.993	0.002	0.004	0.002	0.003
400.00	99.79	99.87	0.02	0.04	0.19	0.09
500.00	97.61	99.27	0.11	0.16	2.28	0.58
600.00	88.24	97.53	0.27	0.36	11.49	2.11
700.00	68.48	93.94	0.44	0.62	31.08	5.44
800.00	45.78	88.08	0.50	0.90	53.72	11.02
900.00	28.62	80.20	0.48	1.15	70.90	18.65

смаатриваемом интервале температур является γ -пентанолактон, при этом с ростом температуры доля 4-пентеновой кислоты постепенно возрастает, достигая при 900 К ~20%.

С использованием совокупности полученных свойств γ - и δ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты ([5, 8], табл. 3), а также термодинамических характеристик полимеров из работ [3, 4, 30] проведен термодинамический анализ процессов жидкофазной полимеризации указанных мономеров в поли(γ -пентанолактон) и поли(δ -пентанолактон) с учетом степени их кристалличности.

Величины термодинамических свойств поли(δ -пентанолактона) в расчете на моль повторяющегося звена полимера, представленные в табл. 6, определены следующим образом:

– энтропии кристаллического, стеклообразного (298.15 К), а также жидкого (350 К) полимера найдены в работах [3, 4] из экспериментальных измерений теплоемкости в интервале 14–350 К и третьего закона термодинамики; экстраполяция величины энтропии жидкого полимера на более высокие температуры выполнена с использованием ее температурной зависимости, полученной нами по результатам экспериментальных определений [3, 4] при более низких температурах (331–350 К); энтропия реального полимера, состоящего при 298.15 К из кристаллической и стеклообразной фаз и имеющего по данным [30] степень кристалличности $\alpha = 70\%$, получена в соответствии с аддитивным вкладом каждой из фаз;

– значения энтальпий образования поли(δ -пентанолактона) определены на основе величины энтальпии полимеризации δ -пентанолактона при 350 К, измеренной в изотермическом калориметре с кипящим четыреххлористым углеродом [3, 4], энтальпий образования жидкого δ -пентано-

лактона (табл. 3) и значений теплоемкостей полимера и лактона при различных температурах.

Сравнение термодинамических характеристик изотактического поли(β -бутанолактона) и поли(γ -бутанолактона) в расчете на моль повторяющегося звена полимера, образованных из мономеров, являющихся структурными изомерами, указывает на их достаточную близость [30]. Различие величин энтальпий образования этих полимеров при 298.15 составляет 0.2%, абсолютных энтропий – 11.5% и энергии Гиббса образования – 1.5%. Имея в виду структурную аналогию изомерной пары γ -пентанолактона и δ -пентанолактона и в связи с отсутствием в литературе сведений о термодинамических свойствах поли(γ -пентанолактона), его термодинамические характеристики приняты аналогичными поли(δ -пентанолактону).

Полученные термодинамические характеристики полимеризации δ - и γ -пентанолактонов и 4-пентеновой кислоты в расчете на моль повторяющегося звена полимера приведены в табл. 7. Схема равновесных превращений соединений с указанием величин энергий Гиббса реакций изомеризации и полимеризации ($\Delta_r G_m^\circ$, кДж/моль) при 298.15 К представлена ниже:



Таблица 6. Термодинамические свойства поли(δ -пентанолактона) в расчете на моль повторяющегося звена полимера

T, K	Состояние	S_m° , Дж/(К моль)	$-\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль
298.15	кр.	204.00	448.10
298.15	ст.	153.60	465.00
298.15	р	168.72	459.93
350	ж	234.10	448.59
400	ж	262.00	449.43
450	ж	289.89	450.28
500	ж	317.79	452.22

Обозначения: кр. и ст. – кристаллическое и стеклообразное состояние, р – реальный полимер со степенью кристалличности $\alpha = 70\%$, ж – жидкость.

Анализ данных, представленных в табл. 5, 7 и на схеме, позволяет сделать следующие заключения:

– гомополимеризация γ -пентанолактона в поли(γ -пентанолактон) и поли(δ -пентанолактон) в рассматриваемом интервале температур термодинамически запрещена; даже при температурах начала термической деструкции веществ полимеров образуются в следовых количествах;

– равновесие реакции полимеризации δ -пентанолактона в поли(δ -пентанолактон) сильно сдвинуто в сторону образования полимера; эта тенденция усиливается при повышении температуры;

– в указанных условиях 4-пентеновая кислота может полимеризоваться с образованием обоих полимеров;

– при температурах выше 350 К в условиях благоприятствующих изомеризации δ -пентанолактона в 4-пентеновую кислоту (например, кис-

Таблица 7. Термодинамические характеристики и константы равновесия полимеризации соединений

T, K	Состояние	$\Delta H_{\text{полим}}^\circ$	$-\Delta S_{\text{полим}}^\circ$	$\Delta G_{\text{полим}}^\circ$	$K_{\text{полим}}$
γ -пентанолактон \rightleftharpoons поли(γ -пентанолактон)					
298.15	ж, кр.	12.27	22.88	19.09	0.0005
298.15	ж, в.э	-4.63	73.28	17.22	0.0010
298.15	ж, р	0.44	58.16	17.78	0.0008
350	ж, ж	12.32	20.59	19.53	0.0012
400	ж, ж	12.00	19.45	19.78	0.0026
450	ж, ж	10.92	15.87	18.06	0.0080
500	ж, ж	8.74	12.30	14.89	0.0279
δ -пентанолактон \rightleftharpoons поли(δ -пентанолактон)					
298.15	ж, кр.	-10.50	15.02	-6.02	11.35
298.15	ж, в.э	-27.40	65.42	-7.90	24.17
298.15	ж, р	-22.33	50.30	-7.33	19.26
350	ж, ж	-9.90	11.76	-5.79	7.30
400	ж, ж	-9.90	9.69	-6.03	6.12
450	ж, ж	-10.70	5.48	-8.23	9.03
500	ж, ж	-12.60	1.27	-11.96	17.77
4-пентеновая кислота \rightleftharpoons поли(γ -пентанолактон) 4-пентеновая кислота \rightleftharpoons поли(δ -пентанолактон)					
298.15	ж, кр.	-15.32	29.84	-6.43	13.36
298.15	ж, в.э	-32.22	80.24	-8.30	28.44
298.15	ж, р	-27.15	65.12	-7.74	22.67
350	ж, ж	-16.37	33.51	-4.64	4.93
400	ж, ж	-17.75	35.53	-3.54	2.90
450	ж, ж	-19.79	34.16	-4.41	3.25
500	ж, ж	-22.92	32.79	-6.53	4.81

Примечание. Указаны физические состояния мономера, полимера соответственно: ж – жидкий, кр. – кристаллический; в.э – высокоэластический; р – реальный полимер со степенью кристалличности $\alpha = 70\%$; курсивом выделены данные [3, 4]; $\Delta H_{\text{полим}}^\circ$ и $\Delta G_{\text{полим}}^\circ$ в кДж/моль, $\Delta S_{\text{полим}}^\circ$ в Дж/(К моль).

лая среда [21–26]), из δ -пентанолактона помимо поли(δ -пентанолактона) возможно одновременное образование поли(γ -пентанолактона).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luisa M., Leitaio P., Pilcher G. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 885.
2. Wiberg K.B., Waldron R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7697.
3. Евстропов А.А., Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Лебедев Н.К. // Термодинамика органических соединений: Межвузовский сборник, 1981. С. 20.
4. Евстропов А.А., Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Лебедев Н.К. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 568.
5. Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
6. Emel'yanenko V.N., Kozlova S.A., Verevkin S.P., Roganov G.N. // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 10.
7. Emel'yanenko V.N., Kozlova S.A., Verevkin S.P., Roganov G.N. // Ibid. 2008. V. 40. P. 911.
8. Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1.
9. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 3930.
10. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics. V.1: Combustion Calorimetry. N.Y.: Pergamon Press, 1979.
11. Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
12. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. // CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
13. Verevkin S.P., Schick C. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
14. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1593.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.04; Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
16. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 10. P. 4703.
17. Chia L.H., Huang H.H., Wong Y.F. // J. Chem. Soc. 1970. V. 8. P. 1138.
18. Olson J. L. // J. Mol. Spectroscopy. 1987. V. 122. № 2. P. 247.
19. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. – Мн.: Университетское, 1986. 224 с.
20. Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Data Series) V. 1. 1994.
21. Linstead R.P., Rydon H.N. // J. Chem. Soc. 1933. V. 115. P. 580.
22. Boorman E.J., Linstead R.P. // Ibid. 1933. V. 115. P. 577.
23. Jonge A.P. // Rec. Trav. Chem. Pays. Bas. 1964. V. 84. № 5. P. 668.
24. Ansell M.F., Palmer M.H. // Quarterly Reviews. 1964. V. 18. № 2. P. 211.
25. Жукова А.А., Шестокова П.И. // Журн. рос. физ.-хим. общества. 1908. Т. 40. № 5. С. 830.
26. Coulombel L., Dunach E. // Synthetic Communication. 2005. V. 35 P. 153.
27. Сазанов Ю.Н. // Успехи химии. 1968. № 60. С. 1984.
28. Bailey W.J., Bird C.N. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 24. P. 3895.
29. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сб. примеров и задач. М.: Высш. школа, 1974. 228 с.
30. Купарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 974.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$**

© 2009 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Е. А. Гудилин

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

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

Поступила в редакцию 08.07.2008 г.

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К измерены энтальпии реакций твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.9$) с 1.07 н. НСІ и по полученным данным с привлечением литературных данных рассчитаны их стандартные энтальпии образования из элементов и из оксидов. Для указанных твердых растворов выявлена зависимость энтальпии образования от степени замещения бария на празеодим (x).

В настоящее время известно целое семейство высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), имеющих общую химическую формулу $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (R123), где R – редкоземельный элемент (РЗЭ), и характеризующихся похожими электрофизическими свойствами. Керамика состава $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 93$ К послужила своего рода стартовой точкой при создании ВТСП-материалов типа R123. Поиск керамики с более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние логично прошел через стадию замены одного РЗЭ на другой. Такая замена хотя и не привела к существенному повышению T_c , но позволила получить керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Так, в керамиках, синтезированных на основе La, Nd, Sm и Eu, обнаружено существенное увеличение плотности критического тока при расширении диапазона магнитных полей – так называемый “пик-эффekt”. При этом установлено, что непременным условием существования больших транспортных токов является наличие центров торможения магнитных вихрей или “центров пиннинга”. При более детальном изучении “редкоземельного” семейства оказалось, что в купратных сверхпроводниках типа R123, синтезированных на основе “легких” РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd), могут образовываться твердые растворы замещения с общей формулой $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+0.5x+\delta}$ (x – степень замещения бария на РЗЭ, δ – избыточное содержание кислорода), которые, как правило, и выступают в качестве “центров пиннинга”.

Таким образом, комплексное изучение различных физико-химических свойств R123 (тв. р.) является необходимым шагом для более глубокого понимания природы “пик-эффекта”. В свою очередь, керамики, синтезированные на основе празеодима, занимают особое положение в семействе вышеупомянутых ВТСП. Например, во-

прос о том, обладает ли сложный купрат состава $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ сверхпроводящими свойствами или нет, до сих пор остается открытым. Такое необычное поведение “празеодимового” представителя “редкоземельного” семейства делает его уникальным объектом для всесторонних научных исследований, в частности, термохимических.

В настоящее время изучению термохимических свойств фазы R123 посвящена единственная работа [1], в которой энтальпия образования фазы $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ определялась методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения путем измерения энтальпий реакций исследований соединений при температуре 977 К в свинцово-боратном расплаве ($2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$) в микрокалориметре типа Кальве. В [1] синтезированы образцы фазы $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различными кислородными индексами: $\delta < 0.07$ и $0.4 < \delta < 0.5$. Все образцы получены классическим методом твердофазного синтеза из порошков Pr_6O_{11} (99.99%), BaCO_3 (99.99%) и CuO (99.999%), взятых в подходящих стехиометрических соотношениях. Фазовая чистота синтезированных образцов контролировалась методами РФА. Кислородный индекс определялся методом йодометрического титрования. Конкретные значения δ , кроме одного $\delta = 0.044(5)$, в работе не указаны.

Для образца $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с кислородным индексом 6.955(5), где $\delta = 0.044(5)$, в [1] приводятся значения величины энтальпии образования из оксидов ($\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ = -(137.9 \pm 11.4)$ кДж/моль) и из элементов ($\Delta_f H_{298.15}^\circ = -(2610.8 \pm 13.1)$ кДж/моль). При этом численные значения промежуточных величин, необходимых для расчета указанных термохимических характеристик, в работе не представлены. В [1] также рассчитана парциальная мольная энтальпия растворения атомарного

кислорода в фазе Pr123 при 298 К $\Delta_f h_o = -(94.9 \pm \pm 6.4)$ кДж/моль.

Данные по термодинамическим свойствам твердых растворов Pr123 тв. р. в литературе вообще отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы являлось определение методом калориметрии растворения стандартной энтальпии образования из элементов ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$) и из оксидов ($\Delta_{ox} H_{298.15}^\circ$) твердых растворов замещения состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6.5+0.5x+\delta}$ (где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.9$) и выявление зависимости энтальпии образования от x – степени замещения Ba на Pr.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ при синтезе однофазных образцов твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ использовали охарактеризованные методами химического анализа и РФА CuO и $BaCO_3$, а также Pr_6O_{11} . Промышленные образцы оксида меди (“х.ч.”) и карбоната бария (“х.ч.”) предварительно выдерживали при 500–550°C в течение 24 ч для полного окисления присутствующего низшего оксида (Cu_2O) и для десорбции влаги ($BaCO_3$). Оксид празеодима получали разложением $Pr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (“ч.д.а.”) при 500°C с последующей изотермической выдержкой при 400°C в течение 24 ч, соответствующей области существования Pr_6O_{11} на воздухе.

Проведенные нами предварительные исследования показали, что традиционный керамический метод неэффективен для получения образцов с предельной степенью замещения x , поэтому все образцы синтезировали с использованием метода “распылительной сушки”. Для этого навески исходных (CuO , $BaCO_3$ и Pr_6O_{11}) веществ, взятые в рассчитанных стехиометрических соотношениях, растворяли в 200–250 мл 20% раствора HNO_3 . Полученный раствор распыляли в рабочей зоне (~240°C) лабораторной установки “Buchii” (Швейцария).

Смесь оксидно-солевых порошкообразных продуктов, образовавшихся в результате распылительной сушки, разлагали в печи при 750–800°C в течение 20 мин. Полученную таким образом оксидную шихту перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки диаметром ~8 мм, и отжигали при 940°C в течение 24–48 ч с промежуточным перетиранием образцов. После отжига образцы закачивали на воздухе. Для окисления образцов порошки дополнительно выдерживали в токе сухого кислорода при 350°C в течение 40–50 ч с последующим охлаждением в месте с печью.

Контроль фазового состава полученных образцов осуществлялся методом РФА (дифрактометр STOE, $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, шаг

0.03°) с использованием фокусирующей камеры Гинье (монокристаллический германий в качестве внутреннего стандарта). Термогравиметрический анализ (ТГ) образцов осуществляли на воздухе при скорости их нагрева и охлаждения 5 К/мин в диапазоне температур 100–930°C на термоанализаторе Perkin-Elmer Delta 7 на подложках из монокристаллического оксида магния. ТГ показал, что синтезированные фазы не содержали примеси $BaCO_3$. Формальную валентность меди и избыточное содержание кислорода (δ) в образцах определяли методом йодометрического титрования.

Измерение энтальпий реакций $PrBa_2Cu_3O_y$ с 1.07 н. соляной кислотой проводили при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [2]. При подготовке калориметрических опытов исследуемые вещества помещались в стеклянные ампулы и герметизировались на воздухе. Взвешивание образцов выполнялось на весах фирмы “Sartorius” с точностью 0.00002 г. Калориметрический стакан ($V = 80$ см³), изготовленный из титана, заполнялся 1.07 н. HCl. Подъем температуры в опыте измеряли медным термометром сопротивления ($R_{298.15} = 223.90$ Ом; 1 Ом = 0.94 К), включенным в мостовую схему. Термометрическая чувствительность установки составляет 3×10^{-5} К/мм шкалы КСП-4.

Термостатирование воды в оболочке осуществляли с точностью 5×10^{-3} К. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом, при наполнении калориметра $55.000 \pm \pm 0.005$ г 1.07 н. соляной кислоты оно было найдено равным (344.55 ± 0.25) Дж/Ом. Доверительные интервалы здесь и далее рассчитывались с вероятностью 95%.

Результаты измерения энтальпии реакций $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.9$) с 1.07 н. HCl представлены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔU и ΔH – изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции соответственно. Отметим, что погрешности отдельных стадий эксперимента (определение теплового значения калориметра, взвешивание образцов веществ и растворителя, анализов веществ и др.) пренебрежимо малы по сравнению с ошибкой воспроизводимости результатов.

Расчеты

По полученным и литературным данным рассчитаны стандартные энтальпии образования с элементов и из оксидов для изученных твердых растворов замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$. Все полученные результаты представлены в табл. 2. Расчет величин

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с 1.07 н. HCl при 298.15 K

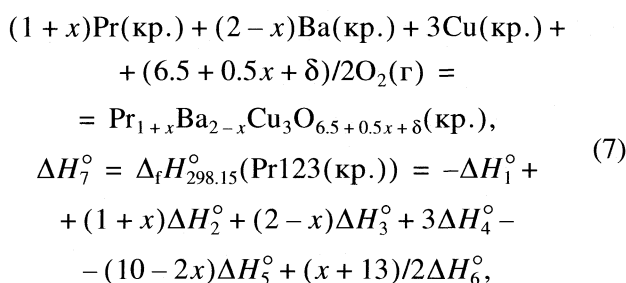
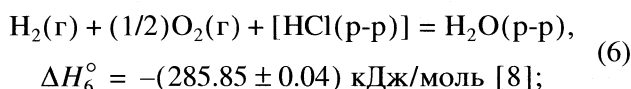
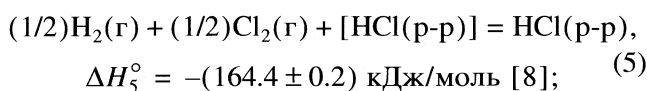
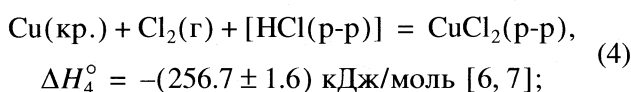
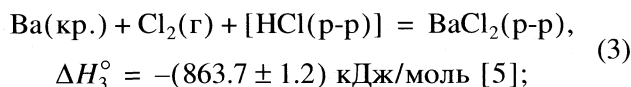
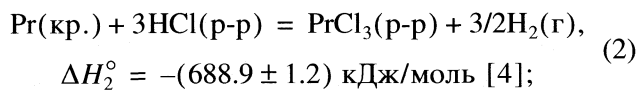
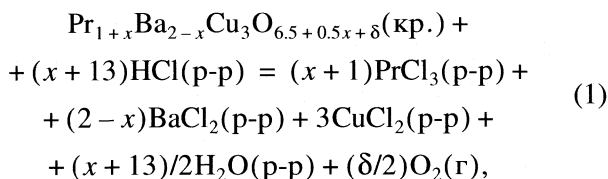
ΔR , Ом	g, г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$				
0.17446	0.05473	60.110	787.04	786.54
0.21453	0.06713	73.916	789.03	788.53
0.14725	0.04646	50.735	782.53	782.03
0.16329	0.05072	56.262	794.90	794.40
0.15831	0.04937	54.546	791.72	791.22
				(788.54 ± 5.82)
$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06}$				
0.16708	0.05121	57.567	809.23	808.66
0.16842	0.05169	58.029	808.15	807.58
0.18969	0.05807	65.358	810.22	809.65
				(808.63 ± 2.57)
$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$				
0.17936	0.05438	61.799	816.17	815.91
0.23392	0.07097	80.597	815.61	815.35
0.17227	0.05218	59.356	816.96	816.70
				(815.99 ± 1.69)
$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$				
0.14193	0.04467	48.902	790.69	790.30
0.16295	0.05164	56.144	785.26	784.86
0.16570	0.05249	57.092	785.59	785.19
				(786.78 ± 7.58)
$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$				
0.20948	0.06778	72.176	771.27	770.98
0.14931	0.04832	51.445	771.14	770.85
0.9789	0.03071	33.728	795.48	795.29
0.15601	0.04940	53.753	788.12	787.83
				(781.22 ± 19.51)

Примечание. В скобках приведены средние значения ΔH ; молекулярные массы взяты из [3].

Таблица 2. Энтальпия образования из элементов и из оксидов твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и значения энтальпии реакции ΔH_1° для исследованных образцов (кДж/моль)

x	δ	y	$-\Delta_f H_{298.15}^\circ$	$-\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ$	$-\Delta H_1^\circ$
0	0.4	6.9	2611.9 ± 8	142.9 ± 9	788.54 ± 5.82
0.2	0.46	7.06	2651.2 ± 6	111.5 ± 8	808.63 ± 2.57
0.4	0.21	6.91	2703.2 ± 6	92.7 ± 7	815.99 ± 1.69
0.6	0.32	7.12	2791.8 ± 10	110.6 ± 10	786.78 ± 7.58
0.9	0.23	7.18	2886.4 ± 20	99.1 ± 21	781.22 ± 19.51

$\Delta_f H_{298.15}^\circ$ проводился с использованием системы термохимических уравнений:



где ΔH_1° – измеренные в настоящей работе энтальпии реакций фаз Pr123 и Pr123 (тв. р.) с 1.07 н. HCl; x – степень замещения Ba на Pr, δ – избыточное содержание кислорода, y – общее содержание кислорода в образцах; ΔH_2° – ΔH_6° – необходимые для расчета надежные литературные данные. Численные значения ΔH_1° , использованные в цикле (1), приведены в табл. 2. Во всех реакциях (р-р) относится к состоянию раствора соответствующих соединений в избытке 1.07 н. соляной кислоты, и энтальпия образования конечного раствора в реакции (1) равна сумме энтальпий образования конечных растворов в реакциях (2)–(6). Энтальпией смешения солянокислых растворов хлоридов празеодима, бария и меди можно пренебречь, поскольку количество солей в этих растворах незначительно на фоне большого избытка соляной кислоты.

Расчет погрешности энтальпий образования в термохимическом цикле проводили по формуле

$$\sigma = \left(\sum_i \sigma_i^2 \right)^{1/2},$$

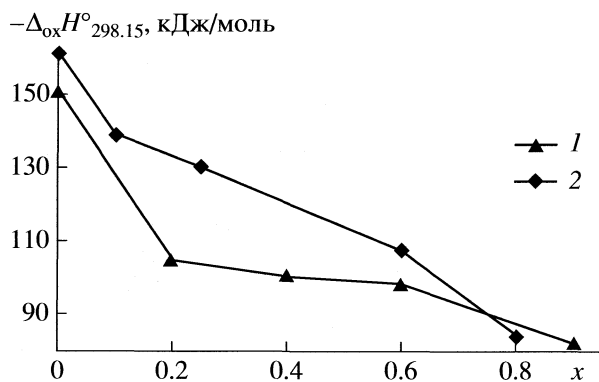
где σ_i – погрешность промежуточных величин. Для расчета стандартных энтальпий образования фаз $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из оксидов ($\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ$) использовались следующие значения энтальпий образования оксида празеодима -1803.4 ± 2.8 кДж/моль, оксида бария -548.05 ± 1.74 кДж/моль [9] и мелкозернистого оксида меди -157.07 ± 0.84 кДж/моль [10]. Отметим, что энтальпия образования $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ ($\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{кр.})$) рассчитана нами на основе данных работы [11] по определению энтальпии реакции Pr_2O_3 с 2 н. HCl и экспериментально найденной нами ранее [4] энтальпии реакции металлического Pr с 1.07 н. HCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные нами величины $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ и $\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ$ всех исследованных твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и фазы Pr123 представлены в табл. 2. Отметим, что энтальпии образования твердых растворов замещения получены нами впервые, а фаза Pr123 изучалась ранее в [1]. Как видно из табл. 2, в настоящей работе получена энтальпия образования фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$, в то время как в работе [1] исследовалась керамика состава $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.955}$. Для сравнения данных настоящего исследования с литературными результатами работы [1] пересчитаны нами на состав с кислородным индексом $y = 6.90$. Для расчета использовалась величина парциальной энтальпии растворения кислорода $\Delta \hat{h}_{\text{O}_2} = -189.8 \pm 12.8$ кДж/моль, также найденной в [1]. Пересчитанные значения энтальпии образования фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ равны $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -2601.3 \pm 13.1$ кДж/моль и $\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ = -128.4 \pm \pm 11.4$ кДж/моль и в пределах погрешности измерений совпадают с результатами настоящей работы.

Полученные нами термохимические данные для твердых растворов Pr123 тв. р. с различным катионным составом (см. табл. 2) позволяют выявить зависимость энтальпии образования от степени замещения бария на празеодим. С целью выявления указанной зависимости для керамических фаз $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ полученные нами значения $\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ$ пересчитаны на состав с одинаковым кислородным индексом $y = 7.00$.

Из литературных данных [12] известно, что твердые растворы замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ имеют различную кристаллическую структуру,



Зависимости $\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}_{298.15}(x)$ для твердых растворов Pr123 (1) и Nd123 (2).

зависящую от их катионного и анионного состава. Область существования указанных твердых растворов условно можно разделить на три интервала. В первом интервале ($0 \leq x \leq 0.2-0.3$) элементарная ячейка окисленных после получения и закалки образцов имеет орторомбическую сингонию. Параметры a и $c/3$ ($a < c/3$) в этом интервале незначительно уменьшаются. Во втором интервале ($0.2-0.3 \leq x \leq 0.6$) элементарная ячейка образцов характеризуется тетрагональной сингонией с равными ребрами ($a = c/3$), вне зависимости от содержания кислорода. При этом при увеличении степени замещения происходит изотропное сжатие элементарной ячейки. В третьем интервале ($0.6 \leq x \leq 0.9$) образцы, как и в первом интервале, имеют орторомбическую сингонию, но она немного искажена по сравнению с первым интервалом. Полученная нами зависимость (рисунок) для твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ носит монотонный характер: с увеличением x — степени замещения бария на празеодим величина $\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}_{298.15}$ уменьшается по абсолютной величине. При этом при $x \approx 0.1$ и $x \approx 0.6$ имеются характерные изломы. Из представленной на рисунке зависимости $\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}_{298.15}(x)$ для твердых растворов замещения Pr123 видно, что изломы графика соответствуют структурным переходам при $x \approx 0.2$ и $x \approx 0.6$, описанным в литературе. Интересно отметить, что

подобная зависимость обнаружена для фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, исследованной в [13]. В этой работе методом калориметрии растворения получены данные по энтальпиям образования фаз Nd123 в области гомогенности $0 \leq x \leq 0.8$ с различным кислородным индексом. Построенный по результатам этой работы график зависимости $\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}_{298.15}$ Nd123(x) для сравнения с данными настоящей работы представлен на рисунке. Как видно из рисунка, в областях $x \approx 0.1$ и $x \approx 0.6$ имеются изломы, которые находятся в согласии со структурными переходами, описанными в литературе [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lamberti V.E., Rodrigues M.A., Trybulski J.D., Navrotsky A.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 4. P. 932.
2. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
3. IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundance, Atomic Weights of the Elements, 1995 // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
4. *Горюшкина Ю.В., Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А.* // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 5. С. 808.
5. *Monayenkova A.S., Vorob'ev A.F., Popova A.A., Tiphlova L.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. № 11. P. 1777.
6. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А.* // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 2. С. 381.
7. Термические константы веществ // под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1972. Вып. VI.
8. *Morss L.R.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
9. *Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley Jr.C.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 577.
10. *Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. P. 31.
11. *Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley Jr.C.E.* // Revue de Chemie Minérale. 1973. V. 10. P. 29.
12. *Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. suppl. 3. P. 203.
13. *Зеленина Л.Н., Карпова Т.Д., Стенин Ю.Г., Чусова Т.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 97.
14. *Goodilin E., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y.* // Physica C. 1997. V. 289. P. 251.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 54-143:532.61

**МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ
РАСПЛАВОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ЦЕЗИЯ**

© 2009 г. В. П. Степанов, И. В. Рукавишникова, В. Н. Локетт

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии,
Екатеринбург*

E-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 09.07.2008 г.

Методом массы мениска измерено межфазное натяжение на границе взаимно насыщенных расплавов стабильной диагонали взаимной системы из фторида лития с галогенидами цезия. Обсуждена роль температуры и размера галогенидного аниона в особенностях поведения межфазного слоя. Установлен тип критичности фазового перехода жидкость – жидкость в ионных расплавах.

Межфазное натяжение является одним из важнейших параметров фазы, характеризующих ее термодинамическую устойчивость. Оно находит свое выражение в целом ряде явлений в месте контакта фаз, таких как адсорбция, смачивание, твердость, диспергирование и т.п. Именно поэтому изучению свойств различных границ раздела посвящено огромное число работ. Этот вопрос применительно к ионным солевым расплавам, контактирующим с паром, твердым или жидким металлом, подробно рассмотрен в обзорах [1, 2]. Здесь показано, как энергия поверхности и адсорбция ионов зависят от температуры, состава солевого расплава, природы металлической фазы, электрического заряда и деформации.

Имеется, однако, один тип границы раздела фаз, сведения о которой чрезвычайно скудны. Речь идет о поверхности, разделяющей ионные расплавы, состоящие из компонентов с конечной растворимостью друг в друге. Существование таких систем [3] само по себе удивительно, учитывая преимущественно кулоновский характер межчастичного взаимодействия в них. Оказалось, что специфика проявления кулоновского дальнего действия такова, что размерные различия ионов – компонентов смеси являются основным параметром системы, который определяет перевод ее в двухфазное состояние при температурах ниже критической точки смешивания [4]. В цитируемой работе с позиций модели заряженных твердых сфер с различными диаметрами в дебай-хюккелевском и среднесферическом приближениях проведен анализ изменения топологии диаграммы состояния жидкость – пар для бинарных солевых смесей с изменением размерных отличий ионов. Показано, что увеличение этих различий должно сопровождаться ростом критической температуры смешиваемости и смещением купола несмешиваемости в сторону компонента с меньшим радиусом

иона. Эти выводы находятся в хорошем согласии с экспериментальными фазовыми диаграммами [3].

Единственная работа, в которой изучено поведение фазовых границ в расслаивающихся ионных расплавах, опубликована недавно [5]. В ней сообщаются закономерности, которым подчиняется межфазное натяжение в смесях расплавов фторида лития с бромидом щелочных металлов, когда один катион тяжелого щелочного металла меняется на другой. Выяснен также характер температурной зависимости натяжения для смеси фторида лития с бромидом калия в окрестностях критической точки.

Цель настоящего исследования состоит в установлении влияния размера аниона на энергию образования границы раздела фаз в расслаивающихся расплавленных смесях фторида лития с галогенидами цезия, когда при неизменных ионах лития, цезия и фтора анион хлора замещается анионом брома или иода. Нуждается также в проверке найденный нами ранее [5] для ионных расплавов классический тип критичности для фазового перехода жидкость–жидкость. Задача решена путем измерения в зависимости от температуры межфазного натяжения расплавленных смесей LiF–CsCl, LiF–CsBr и LiF–CsI, содержащих 70 мол. % фторида лития. Эти составы соответствуют максимуму купола несмешиваемости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Искомая величина натяжения найдена методом веса мениска [5]. Он заключается в фиксировании скачка массы подвешенного к коромыслу весов испытательного зонда при касании его нижней части межфазного слоя. В соответствии с уравнением Юнга, скачок массы в момент касания нижнего торца зонда границы раздела равен массе мениска, формирующегося вокруг поплава-

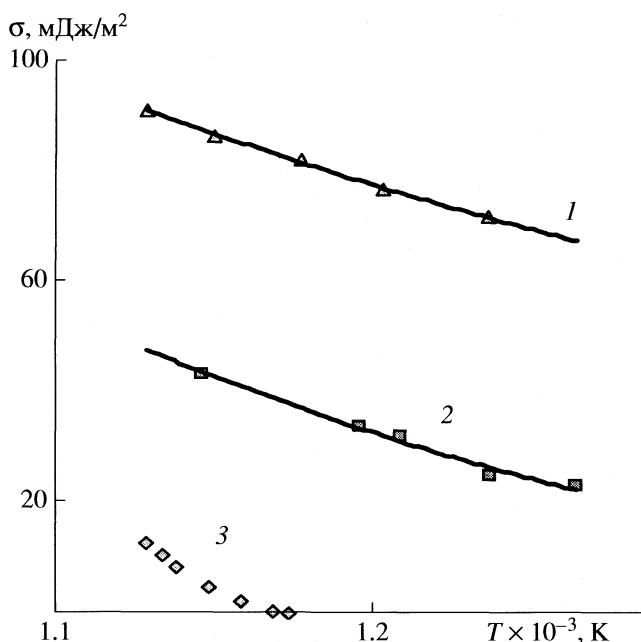


Рис. 1. Зависимости межфазного натяжения в расплавах фторида лития с галогенидами цезия: CsI (1), CsBr (2) и CsCl (3) от температуры.

ка $L\sigma\cos\theta/g$, где L – периметр смачивания, g – ускорение силы тяжести, σ – межфазное натяжение, θ – равновесный угол смачивания материала поплавка расплавом. Таким образом, искомая величина межфазное натяжение может быть найдена из соотношения:

$$\sigma = (m - m_1)g/L\cos\theta,$$

где m_1 и m – массы поплавка в верхней фазе и в момент касания со второй фазой соответственно.

Измерительный блок установки собран на базе электронных микровесов “Sartorius”, с помощью которых с точностью 0.5 мг определяли массу платинового цилиндра, служащего зондом и подвешенного на тонкой (0.1 мм) платиновой проволоке к коромыслу весов. Весы смонтированы на подвижной каретке катетометра, что обеспечило плавное и контролируемое перемещение образца по вертикали. С учетом химической агрессивности расплавов контейнером для электролита служил тигель из стеклоуглерода; остальные части ячейки, соприкасающиеся с расплавом, изготовлены из платины. Тигель с солью помещали в кварцевую пробирку, герметично соединенную с корпусом весов. Систему вакуумировали, затем заполняли чистым аргоном.

Фторид лития сушили под вакуумом при температуре 673 К в течение 6 ч, затем в атмосфере аргона медленно нагревали до температуры на 50 К выше точки плавления (1118 К), а потом медленно охлаждали. Галогениды цезия марки “х.ч.” переплавляли под атмосферой аргона, а за-

тем подвергали шестикратной зонной перекристаллизации в токе аргона.

Измерение температуры проводили платина-платинородиевой термопарой, помещенной вблизи межфазной границы и откалиброванной относительно стандартной термопары. Значения температуры определяли с помощью аналого-цифрового преобразователя Е-24 с точностью 0.5 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены экспериментальные величины межфазного натяжения для расплавленных систем Li, Cs – F, Cl; Li, Cs – F, Br; Li, Cs – F, I в интервале температур 1120–1280 К. Для смесей, содержащих иодид цезия, значения межфазного натяжения довольно велики (рис. 1). В смеси фторида лития с хлоридом цезия межфазное натяжение значительно ниже, хотя поверхности входящего в нее хлорида в контакте с паром имеют большую избыточную энергию. Это в целом соответствует концепции Гиббса относительно поверхностной активности компонентов системы.

Применительно к солевым однофазным композициям она предусматривает концентрирование на границе раздела солевого расплава с паром компонента с наименьшим собственным поверхностным натяжением и с наиболее слабыми межчастичными связями. При этом “выжимающее” действие его партнера в смеси солей оказывается тем большим, чем значительнее энергия связи между его ионами. Эти положения подтверждены многочисленными экспериментальными данными по поверхностному натяжению бинарных солевых смесей как с общими катионами, так и с общими анионами [1].

Можно, следуя этим фактам, предположить, что при некотором соотношении энергий связи частиц смешиваемых солей “выжимающее” действие среды в отношении компонента со слабыми химическими связями и его концентрирование на границе с паром будут настолько велики, что существование однофазной системы при данной температуре станет невозможным. По-видимому, именно по такому сценарию развиваются события в смесях указанных щелочных галогенидов с фторидом лития, для расплава которого поверхностное натяжение и энергия связи максимальны из всего ряда этого класса соединений и при 1150 К равны 236.8 мДж/м² и –996 кДж/моль [6] соответственно.

Межфазное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидких фаз, как показывают графики на рис. 1, очень чувствительно к размерам ионов смешиваемых солей. На рис. 2 их значения при 1150 К отложены относительно радиуса галогенидного аниона. Из представленных графиков следует, что межфазное натяжение в

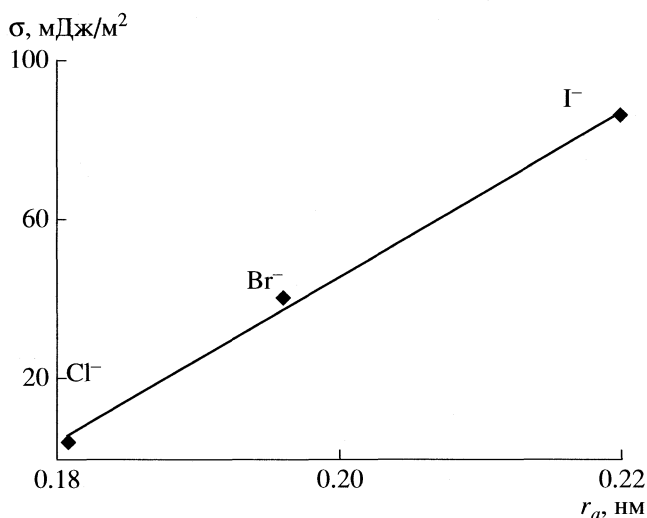


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения при 1150 К в расслаивающихся смесях LiF–CsCl, LiF–CsBr и LiF–CsI от размера галогенидного аниона.

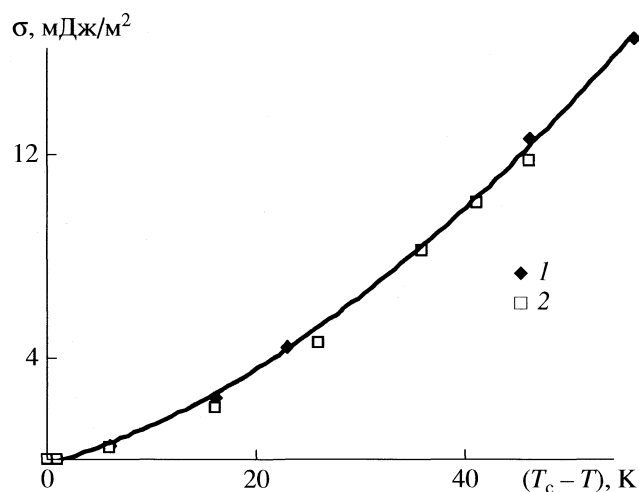


Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения в расплавах LiF–KBr (1) и LiF–CsCl (2) от разности текущей и критической температур.

расплавленных смесей фторида лития с хлоридом, бромидом и иодидом возрастает с увеличением радиуса аниона галогена в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Из этого следует очевидный вывод о том, что взаимная растворимость компонентов сосуществующих фаз при одинаковой температуре тем меньше, чем значительнее разница в размерах смешиваемых ионов. Это является косвенным подтверждением результатов работ [4], в которых сообщается, что купол несмешиваемости с ростом размера галогенидного иона смеси смещается в сторону фторида лития, при этом растет значение критической температуры.

С увеличением температуры межфазное натяжение уменьшается для всех исследуемых расплавов (рис. 1). Интересным является более крутой спад межфазного натяжения, чем это наблюдается в случае поверхностного натяжения индивидуальных галогенидов и гомогенных солевых смесей данного класса соединений на границе с паровой фазой [1]. Так, увеличение температуры от 1150 до 1250 К сопровождается снижением межфазного натяжения в системе LiF–CsI, еще далекой в этом интервале температур от критической точки, примерно на 17 мДж/м², тогда как для жидкого иодида цезия лишь немногим более чем на 5 мДж/м². Причина, по-видимому, кроется в изменении составов соприкасающихся фаз с изменением температуры. Здесь и повышение температуры, и увеличение при этом растворимости иодида цезия во фториде лития действуют в одном направлении.

В системе Cs, Li – Cl, F удалось достичь критической температуры, при которой происходит переход от частичной к полной смешиваемости компонентов, когда межфазное натяжение стано-

вится равным нулю. Это произошло при 1174 К, что близко к температуре, принятой Синистри с сотрудниками [3] за критическую T_c . Для остальных расплавов температура полной смешиваемости не достигнута нами из-за ограниченности выбора конструкционных материалов, так что для них межфазное натяжение на границе раздела жидких фаз при максимальных значениях исследованного температурного интервала остается существенно высоким.

Особый интерес для теории фазовых переходов представляет поведение свойств вблизи критической температуры. На рис. 3 значения межфазного натяжения в системе LiF–CsCl отложены относительно разности текущей и критической температур. Опытная кривая хорошо описывается степенной зависимостью $\sigma = (T_c - T)^{-3/2}$. Точно такому закону подчиняется и ранее исследованная нами система LiF–KBr [5], экспериментальные точки для которой приведены на рис. 3, что свидетельствует, по-видимому, об универсальности поведения ионных расплавов вблизи критической точки смешивания. Конечно, для большей убедительности хотелось бы иметь данные для большего числа расслаивающихся расплавов с кулоновским характером взаимодействия частиц. Со временем, возможно, удастся расширить круг таких расплавов. На примере же этих двух систем можно судить о классическом (среднеполевом) типе критичности для фазового перехода жидкость–жидкость в случае ионных солевых смесей [7]. К этому выводу приводят теоретические выкладки [8] для ионных жидкостей (типа растворов солей) при учете кулоновского характера межчастичного взаимодействия. Если же принять во внимание короткодействующие силы, имеющие

место в растворах солей, то можно ожидать изинговый тип критичности [9]. Вероятность проявления такого типа критичности в ионных расплавах отрицать нельзя. Необходимым условием экспериментального разрешения этого вопроса является повышение точности измерения величин, что не просто в условиях высоких температур. С теоретической точки зрения, не понятно, к чему приведет учет ассоциации ионов при подходе к критической точке. При этом все большее значение будут иметь короткодействующие ион-дипольные и межмолекулярные силы, ответственные, скорее всего, за изинговое их поведение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-32439)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степанов В.П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. 316 с.
2. *Степанов В.П.* Физическая химия поверхности раздела твердых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 322 с.
3. *Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C.* // *Z. Naturforsch.* 1973. В. 28a. S. 1329.
4. *Ткачев Н.К.* // *Расплавы.* 1999. № 5. С. 90.
5. *Рукавишников И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 1. С. 2139.
6. *Smirnov M.V., Minchenko V.I., Stepanov V.P.* // *Silicates Ind.* 1976. V. 41. P.113.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, Т. 5. Ч. 1. 583 с.
8. *Fisher M.E.* // *J. Stat. Phys.* 1994. V. 75. № 1/2. P. 1.
9. *Stell G.S.* // *Ibid.* 1995. V. 78. № 1/2. P. 197.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА бис-(η^6 -*o*-КСИЛОЛ)ХРОМ(I) ФУЛЛЕРИДА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 340 К

© 2009 г. А. В. Маркин*, В. А. Рученин*, Н. Н. Смирнова*, Г. В. Маркин**, Ю. А. Шевелев**,
В. А. Куропатов**, Г. А. Домрачев**

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

**Российская академия наук, Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 18.07.2008 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости бис-(η^6 -*o*-ксилол)хром(I) фуллерида $[(\eta^6\text{-}(o\text{-ксилол}))_2\text{Cr}]^{+}[C_{60}]^{-}$ в интервале 6–340 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($20 \leq T \leq 50$ К) теплоемкости и сделано заключение о характере гетеродинамичности структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 340 К, а также оценено значение стандартной энтропии образования изученного фуллерида из простых веществ при 298.15 К. Проведено сравнение стандартных термодинамических характеристик изученного фуллерида $[(\eta^6\text{-}(o\text{-ксилол}))_2\text{Cr}]^{+}[C_{60}]^{-}$ и исходного фуллерида C_{60} .

Открытие фуллерена C_{60} [1, 2], обладающего уникальным строением, обусловило целый ряд исследований, связанных с синтезом и изучением физико-химических свойств C_{60} и его многочисленных функциональных производных.

Фуллерены проявляют акцепторные свойства, их рассматривают как π -акцепторы нового типа, имеющие ряд существенных отличий: большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру, высокую симметрию и поляризуемость [3, 4]. За счет этого они могут образовывать большое число соединений донорно-акцепторного типа, в которых фуллерен существует как в нейтральном, так и в ионном основном состоянии [3, 5]. Так, донорно-акцепторные комплексы фуллеренов, в которых последние выступают в качестве относительно сильных акцепторов, интенсивно используются как возможные материалы с необычными оптическими, электропроводящими и магнитными свойствами [3, 6, 7]. Наиболее часто синтезировались и становились объектами исследования фуллереновые комплексы, у которых в качестве донорных компонентов выступали ароматические углеводороды [3, 8–10]. В [11–13] нами изучены в широком диапазоне температур по данным прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии стандартные термодинамические свойства ион-радикальных комплексов – фуллеридов бисаренхрома с одним заместителем в ареновом кольце. Однако в литературе отсутствуют

подобные сведения о фуллеридах бисаренхрома с двумя заместителями в ареновом кольце.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ фуллерида $[(\eta^6\text{-}(o\text{-ксилол}))_2\text{Cr}]^{+}[C_{60}]^{-}$ (I) в интервале 6–340 К, определение фрактальной размерности D по данным о низкотемпературной зависимости теплоемкости и установление характера гетеродинамичности структуры; вычисление стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 340 К, а также стандартной энтропии образования его из простых веществ при 298.15 К; сравнение термодинамических характеристик изученного соединения и исходного фуллерида C_{60} [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Используемый для синтеза мелкокристаллический фуллерит C_{60} приготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 мас.%. Исследуемый образец I синтезирован по методике, описанной, например, в работе [8]. К насыщенному раствору C_{60} в толуоле при температуре 298 К

прибавляли раствор $[(\eta^6\text{-}o\text{-ксилол})_2\text{Cr}]^0$ в толуоле. Полученный осадок декантировали, промывали толуолом и сушили в вакууме.

По данным элементного анализа получено (%): Cr, 5.26 (для $\text{C}_{76}\text{H}_{20}\text{Cr}$ вычислено: Cr, 5.29). При термораспаде комплекса количественно образуются *o*-ксилол и эквимольная смесь фуллера и хрома. Ионная структура фуллерида была подтверждена результатами спектров ЭПР и электронных спектров. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре "Bruker EPR", электронные спектры – на спектрометре "Perkin Elmer Lambda25".

Спектр ЭПР *bis*-($\eta^6\text{-}o\text{-ксилол}$)хром(I) фуллерида в растворе бензонитрила при 294 К представляет собой линию с характерной для катионов $(\eta^6\text{-arene})_2\text{Cr}^{+}$ сверхтонкой структурой, $g = 1.987$, $a_{\text{H}} = 3.7$ Гс, $a_{\text{Cr}} = 18.2$ Гс. Значит, *bis*-($\eta^6\text{-}o\text{-ксилол}$)хром находится в катионной форме в фуллериде. Электронный спектр *bis*-($\eta^6\text{-}o\text{-ксилол}$)хром(I) фуллерида в растворе бензонитрила при 294 К содержит полосу поглощения характерную для $[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ при $\lambda = 1081$ нм. Таким образом, *bis*-($\eta^6\text{-}o\text{-ксилол}$)хром(I) фуллерид является ион-радикальной солью I.

Изученный образец неустойчив на воздухе, поэтому все операции по его подготовке к калориметрическим исследованиям проводили в специальном боксе в токе аргона особой чистоты.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ образца I в области 6–340 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкий гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 40 кПа при температуре 298 К сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [15, 16]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–340 К; измерять температуры физических превращений с погрешностью ± 0.01 К в соответствии с МГШ-90.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость образца I изучена в температурном интервале 6–340 К (табл. 1).

В калориметрическую ампулу помещали 0.1296×10^{-3} кг исследуемого вещества. В двух сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 159 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого соединения всюду составляла от 17 до 40% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты подбирались с помощью специальных компьютерных программ. Так, например, в области 17–86 К использовали уравнение вида

$$C_p^\circ(T) = 68.76161 + 78.87517 \ln(T/30) + \\ + 32.09691 \{\ln(T/30)\}^2 - 5.759588 \{\ln(T/30)\}^3 - \\ - 23.53455 \{\ln(T/30)\}^4 + 36.91053 \{\ln(T/30)\}^5 - \\ - 1.841246 \{\ln(T/30)\}^6,$$

в интервале 81–340 К –

$$\ln C_p^\circ(T) = 2.657131 + 9.484062 \ln(T/30) - \\ - 17.90563 \{\ln(T/30)\}^2 + 18.67209 \{\ln(T/30)\}^3 - \\ - 10.18102 \{\ln(T/30)\}^4 + 2.804092 \{\ln(T/30)\}^5 - \\ - 0.3071222 \{\ln(T/30)\}^6.$$

В приведенных уравнениях C_p° в Дж/(К моль), температура – в Кельвинах.

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от соответствующей сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало $\pm 0.15\%$ в интервале 6–80 К, $\pm 0.06\%$ – в области 80–340 К.

Экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ для I представлены на рисунке. Видно, что теплоемкость фуллерида плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо аномалий. Отсутствие на кривой $C_p^\circ = f(T)$ для I эффектов, соответствующих ориентационному фазовому превращению и стеклоподобному переходу *G*-типа, проявляющихся у фуллерида C_{60} , обусловлено полной связанностью фуллера в составе фуллерида. Подобное утверждение вполне обосновано, учитывая высокую экспериментальную точность определения C_p° и термодинамические характеристики названных превращений.

Природа указанных переходов для C_{60} и их термодинамические характеристики достаточно подробно обсуждаются, например, в работах [14, 17, 18]. Теплоемкость в области 100–350 К пропорциональна T^1 , что указывает на линейную топологию структуры фуллерида, это заключе-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) фуллерида бис-(η⁶-o-ксилол)хрома(I), $M = 984.97$ г/моль

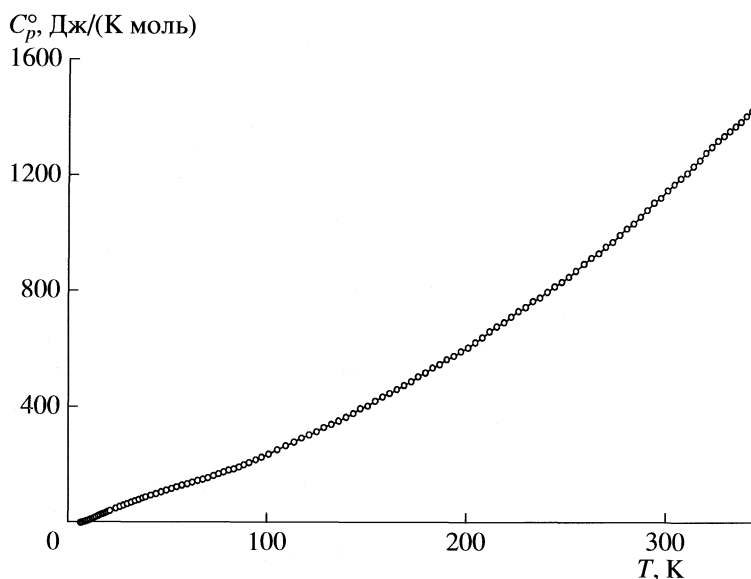
T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		8.44	6.73	42.10	99.09	124.60	319.2	240.61	798.7
6.56	3.23	8.53	6.94	44.74	104.5	128.30	333.8	244.11	816.8
6.76	3.54	8.62	7.13	47.37	110.5	132.01	344.1	247.72	834.1
6.77	3.56	8.67	7.25	50.00	116.2	135.72	356.2	251.19	851.6
6.94	3.82	8.72	7.36	52.62	121.9	139.33	368.8	254.69	872.4
6.94	3.82	8.79	7.52	55.22	127.5	143.01	381.4	258.71	897.1
7.06	4.02	8.91	7.82	57.82	133.5	146.66	398.7	262.22	918.1
7.07	4.04	9.03	8.11	60.43	138.2	150.31	407.6	265.69	934.3
7.16	4.20	9.19	8.49	63.03	143.8	153.91	424.3	269.31	956.6
7.25	4.34	9.37	8.95	65.73	149.3	157.62	438.8	272.81	972.7
7.32	4.47	9.57	9.46	68.29	153.6	161.20	450.9	276.30	996.8
7.37	4.57	9.81	10.1	70.85	159.1	164.90	465.1	279.70	1020
7.40	4.61	10.10	10.8	73.50	166.0	168.61	479.1	283.21	1036
7.43	4.67	10.40	11.7	75.97	172.4	172.19	491.9	286.62	1061
7.49	4.79	10.70	12.7	78.50	179.1	175.82	508.9	290.10	1084
7.57	4.94	11.10	13.9	81.03	185.3	179.53	522.3	293.51	1110
7.60	5.00	11.60	15.3	83.57	190.0	183.11	539.6	296.80	1127
7.66	5.11	12.10	16.9	86.10	196.9	186.71	550.8	300.20	1152
7.69	5.16	12.90	19.4	Серия 2		190.30	567.7	303.49	1176
7.72	5.22	13.90	22.4	81.03	184.8	193.90	579.6	306.77	1196
7.75	5.28	15.20	26.6	83.57	191.3	197.50	594.9	309.89	1214
7.77	5.32	16.26	29.80	86.10	197.0	201.11	607.7	313.10	1238
7.81	5.41	17.43	32.56	88.63	204.2	204.71	625.6	316.20	1260
7.82	5.42	18.67	36.98	91.16	211.7	208.32	642.4	319.40	1285
7.87	5.51	19.98	41.30	94.39	221.3	211.91	663.6	322.50	1306
7.93	5.65	22.95	49.79	97.45	229.9	215.50	679.4	325.51	1327
8.00	5.78	25.87	57.95	101.01	240.7	219.00	694.4	328.50	1343
8.04	5.88	28.65	65.44	105.22	255.8	222.58	713.4	331.44	1360
8.11	6.01	31.40	72.42	109.41	269.3	226.33	732.1	334.33	1377
8.17	6.13	34.11	79.02	113.63	282.5	229.79	745.5	337.20	1391
8.24	6.29	36.79	86.00	117.33	294.3	233.41	766.5	340.00	1412
8.30	6.41	39.45	92.69	120.91	307.3	237.00	779.3	342.71	1429
8.36	6.55								

ние хорошо согласуется с результатами рентгено-структурных исследований. Следует также отметить стремительное увеличение C_p° с ростом температуры, что характерно для фуллерида C_{60} [14] и его функциональных производных, например [11]. Численные значения C_p° изученного фуллерида во всей изученной области значительно больше теплоемкости фуллерида C_{60} [14].

Теплоемкость в области низких температур ($20 \leq T \leq 50$ К) кристаллического фуллерида пред-

ставлялось интересным обработать на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального варианта [19, 20]. В фрактальном варианте теории теплоемкости твердых тел Дебая [19] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Значения D позволяют судить о характере гетеродинамичности (типе топологии) структуры твердых тел.

Согласно теории теплоемкости твердых тел В.В. Тарасова [21, 22], являющейся частным случаем мультифрактального обобщения теории



Температурная зависимость теплоемкости бис-(η⁶-*o*-ксилол)хром(I) фуллерида [(η⁶-(*o*-ксилол))₂Cr]⁺[C₆₀]⁻.

теплоемкости твердых тел Дебая, для тел цепной структуры зависимость C_p° от T в области пониженных температур пропорциональна T^1 , твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Значения D представляется возможным оценить по экспериментальным данным низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_v$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может принимать значения от 1 до 4 [20]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)$ как A , запишем его в форме

$$C_v = A(T/\Theta_{\max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T < 50$ К величина $C_p^\circ = C_v$, тогда по зависимости $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ находим, что в интервале 20–50 К для I значение $D = 1.3$, $\Theta_{\max} (m = 20) = 180.1$ К. Здесь $m = 20$ – число степеней свободы, для которых была определена характеристическая температура мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых Дебая, Θ_{\max} . С найденными параметрами уравнение (2) воспроизводило значения C_p° в указанном интервале температур с погрешностью $\sim \pm 1.4\%$. Рассчитанное по

экспериментальным данным значение D должно сохраняться и при $T > 50$ К. Таким образом, установили, что изученный фуллерид имеет цепочно-слоистую структуру, в отличие от ГЦК-структуры фуллерита C₆₀ [14], для которого $D = 3$.

При понижении температуры ($T < 12$ К) теплоемкость I, так же как и у фуллерита C₆₀ [14], хорошо описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом численные значения D увеличиваются, по-видимому, из-за роста межмолекулярного взаимодействия, так же как и для других тел любой структуры, так при $T < 12$ К для сравниваемых объектов $D = 3$.

Термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости бис-(η⁶-*o*-ксилол)хром(I) фуллерида экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

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

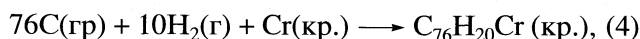
где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры. Уравнение (3) с параметрами $n = 9$ и $\Theta_D (m = 3) = 79.30$ К воспроизводит значения C_p° в интервале 6–12 К с погрешностью $\pm 0.8\%$. Здесь $m = 3$ – число степеней свободы, для которого подбирались характеристическая температура Θ_D . Полагали, что с этой же погрешностью уравнение (3) описывает значения теплоемкости в области от $T \rightarrow 0$ до 6 К.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции фуллерида бис-(η⁶-o-ксилол)хрома(I), M = 984.97 г/моль

T, К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	1.46	0.00180	0.487	0.000609
10	10.6	0.0280	3.75	0.00958
15	26.1	0.119	10.9	0.0447
20	41.30	0.2860	20.45	0.1230
25	55.51	0.5291	31.22	0.2510
30	68.90	0.8410	42.54	0.4360
40	93.82	1.655	65.80	0.9771
50	116.4	2.709	89.22	1.752
60	137.2	3.977	112.3	2.760
70	158.4	5.454	135.0	3.997
80	181.7	7.152	157.6	5.460
90	208.3	9.099	180.6	7.151
100	238.3	11.33	204.0	9.073
110	270.4	13.87	228.2	11.23
120	303.9	16.74	253.2	13.64
130	338.3	19.95	278.9	16.30
140	373.5	23.51	305.2	19.22
150	409.4	27.43	332.2	22.41
160	446.3	31.70	359.8	25.87
170	484.3	36.36	388.0	29.61
180	523.5	41.39	416.8	33.63
190	564.3	46.83	446.2	37.94
200	606.8	52.69	476.2	42.55
210	651.2	58.97	506.9	47.47
220	697.5	65.72	538.2	52.69
230	746.0	72.93	570.3	58.24
240	796.8	80.64	603.1	64.10
250	849.8	88.87	636.7	70.30
260	905.0	97.65	671.1	76.84
270	962.6	107.0	706.3	83.73
280	1022	116.9	742.4	90.97
290	1084	127.4	779.4	98.58
298.15	1136	136.5	810.1	105.1
300	1148	138.6	817.2	106.6
310	1214	150.4	855.9	114.9
320	1281	162.9	895.5	123.7
330	1350	176.0	936.0	132.8
340	1419	189.9	977.3	142.4

Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропии $S^\circ(T)$ выполняли численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в работе [23].

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ = -956.6$ Дж/(К моль) изученного фуллерида при $T = 298.15$ К рассчитали согласно уравнению



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, кр. – кристаллическое, используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 2) и простых веществ – углерода [24], водорода и хрома [25].

Большое отрицательное значение $\Delta_f S^\circ$ связано, по-видимому, с тем, что в результате реакции связываются 10 моль газообразного водорода и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00214а, 06-03-32728а) и гранта Президента РФ (проект Научная школа 8017.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
2. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Там же. 1990. V. 347. P. 354.
3. Конарев Д.Н., С.С. Хасанов, Любовская Р.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1973.
4. Guldi D.M. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 22.
5. Balch A.L., Olmsted M.M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2123.
6. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
7. Конарев Д.Н., Любовская Р.Н. // Там же. 1999. Т. 68. № 3. С. 23.
8. Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1973.
9. Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К. и др. // Докл. АН. 2004. Т. 395. С. 772.
10. Honnerscheid A., Dinnebier R., Jansen M. // Acta Cryst. V. 858. 2002. P. 482.
11. Smirnova N.N., Markin A.V., Bykova T.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 7. P. 810.
12. Ruchenin V.A., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // Bulletin of the Chem. Soc. of Japan. 2009. V. 81. № 1. P. 65.
13. Markin A.V., Smirnova N.N., Ruchenin V.A. // Abstr. 41st IUPAC World Chem. Congress. Turin, Italy. 2007. P. 80.
14. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
15. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
16. Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибкин В.Ф. // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
17. Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911.
18. Dworkin A., Szwarc H., Leach S. et al. // C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II. 1991. V. 312. P. 979.
19. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
20. Изотов А.Д., Шеберинёва О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всесоюз. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: 1996. С. 200.
21. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
22. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
23. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
24. CODATA key values for thermodynamics/Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y., 1984.
25. Chase M.W. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 9. 1998. P. 1951.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:546.214

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ВОДЕ,
ВЛИЯНИЕ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2009 г. Б. Г. Ершов, П. А. Морозов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: ershov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Изучено влияние pH на кинетику разложения озона в воде. Установлено, что в диапазоне pH от 1 до 8 она хорошо описывается уравнением реакции второго порядка. Начиная с pH примерно 3, зависимость логарифма константы от pH при температуре 19°C соответствует уравнению $\lg k = -2.66 + (0.49 \pm 0.03)\text{pH}$. Энергия активации разложения озона составляет 76.0 ± 8.3 кДж/моль.

Озон широко используется в повседневной практике для дезинфекции питьевой воды и окислительного разложения органических и неорганических соединений в сточных водах и технологических растворах. Эффективность протекающих процессов в определяющей степени зависит от концентрации газа в воде и водном растворе и соотношения скоростей его саморазложения и взаимодействия с растворенными соединениями. Поэтому важно установить основные закономерности кинетики разложения озона в воде и влияние различных факторов на скорость этого процесса. Исследования в этом направлении проводятся уже в течение нескольких десятилетий. Однако полученные результаты достаточно противоречивы. Так, сообщаются различные порядки реакции разложения озона в воде, включая первый [1–3], полуторный [4–6] и второй [7], а также приводятся заметно отличающиеся значения констант скорости.

Скорость разложения озона в чистой воде существенно возрастает при повышении значения pH, что вызвано катализирующим влиянием гидроксильных ионов OH^- . Механизм взаимодействия является достаточно сложным и включает последовательную цепь реакций, в результате которых образуются H_2O_2 , O_3^- , радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ [8–12]. Указанные молекулярные и радикальные продукты также вступают в реакции с озоном, инициируя, тем самым, процесс его цепного разложения. Присутствие примесей в воде, условия проведения экспериментов, используемые аналитические методики и многие другие факторы, оказывают определяющее влияние на получаемый конечный результат.

Приводимые в литературе данные изучения кинетики разложения озона в воде относятся к различным условиям постановки эксперимента,

преимущественно с использованием буферных растворов [4, 7, 9, 10]. Необходимо, однако, отметить, что применяемые буферизирующие добавки (фосфаты, борная кислота и др.) не являются индифферентными по отношению к озону и продуктам его распада. Они также могут участвовать в реакциях с гидроксильными радикалами, образующимися в процессе разложения озона в воде. Так, согласно [13], константы скорости реакций радикала $\cdot\text{OH}$ с HPO_4^{2-} , HSO_4^- и H_3BO_3 в воде составляют 1.5×10^5 , 1.7×10^6 и $\sim 5 \times 10^4$ л/(моль с) соответственно. Подтверждением этого положения могут служить данные работы [7], в которой получены существенно отличающиеся величины констант скорости разложения озона в воде, буферированной фосфатами или боратами при одних и тех же значениях pH (область 6.0–9.5). При изучении кинетики разложения озона в воде и водных растворах преимущественно применялись химические методы его анализа, время на выполнение которых соизмеримо со временем распада озона или переноса его в газовую фазу. Также использовались барботажные реакторы со свободным объемом, наличие которого инициировало обмен озона между жидкой и газовой фазой и, тем самым, искажало кинетику изменения его концентрации в воде, связанную с процессом саморазложения.

В настоящей работе проведено систематическое исследование распада озона в не буферированных растворах в статических условиях в диапазоне pH 1–8. Условия проведения экспериментов обеспечивали выполнение следующих условий:

1) отсутствие буферизирующих соединений и использование HClO_4 , которая является химически инертной по отношению к озону [8], для корректировки значения pH воды в кислой области;

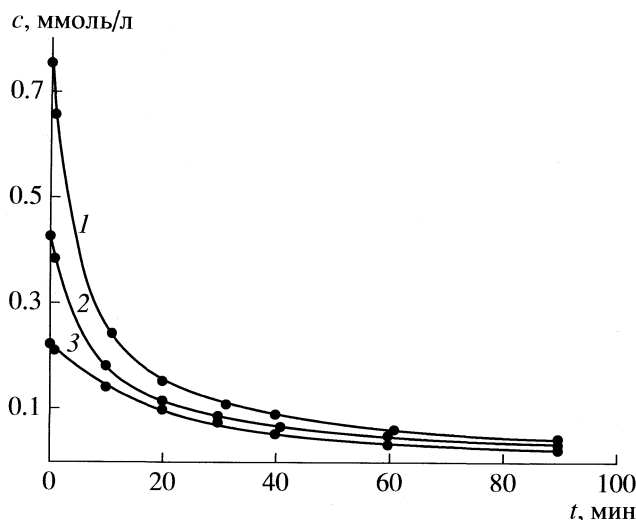


Рис. 1. Кинетика разложения озона в воде при pH 6.0. Исходные концентрации озона (ммоль/л): 0.76 (1), 0.43 (2) и 0.24 (3).

2) анализ содержания озона осуществлялся непосредственно в реакторе по его оптическому поглощению в ходе проведения реакции;

3) конструкция реактора исключала наличие свободного объема, что предотвращало обмен озона между жидкой и газовой фазой.

Реализация указанных условий проведения экспериментов по исследованию разложения озона в воде, по нашему мнению, в наибольшей степени должна была способствовать получению данных, отражающих истинный характер кинетики процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовалась трижды дистиллированная вода, которая подвергалась предварительной обработке озоном для разложения возможно присутствующих в ней органических примесей. Удельное сопротивление использованной воды составляло 1–2 МОм/см. Величины pH регулировались применением HClO_4 и NaOH (“Merck”). Для получения озона применяли озонатор (разработан ООО “ЛОТ”) с капиллярной разрядной камерой, обеспечивающий создание озono-кислородной смеси (ОКС) с высокой концентрацией озона (вплоть до 200 мг/л). Определение O_3 в ОКС проводили с помощью оптического УФ-анализатора. Концентрация озона в ОКС составляла ~166 мг/л.

Растворы с установленным значением pH озонировались в течение 1–3 мин до достижения концентрации озона от 0.3 до ~0.8 ммоль/л. После насыщения озоном раствор заливался в стеклянные герметически закрываемые ячейки цилиндрической формы, спаянные стеклянной трубкой ($d = 5$ мм, $l = 15$ см) с кварцевой кюветой ($1 \times 1 \times 4$ см). Уста-

новлено, что скорость распада озона не зависит от объема (20–70 мл) ячейки.

Измерение концентрации озона в воде проводили путем измерения его поглощения в максимуме оптической полосы $\lambda_{\text{max}} = 258$ нм ($\epsilon = 2950$ л/(моль см)) [14]. Оптические спектры озона в растворах записывали на спектрофотометре Спекорд-М40. Во избежание воздействия внешнего освещения или фотохимического разложения озона регистрирующим пучком УФ-света в спектрофотометре измерительные ячейки покрывались алюминиевой фольгой, а между измерениями хранились в темноте.

Все опыты, за исключением экспериментов по определению энергии активации реакции, проводились при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по изучению кинетики разложения озона в воде в области значений pH от 1 до 8 показали, что скорость существенно увеличивается при переходе от кислых к слабощелочным средам. Также отмечено, что $\tau_{1/2}$, время уменьшения концентрации озона в воде в два раза при его разложении, зависит от его исходного содержания. После полного разложения озона и достижения равновесия с воздушной средой фиксируется исходное значение pH раствора.

Определение порядка реакции разложения озона

Примем, что скорость разложения озона W_0 пропорциональна концентрации озона $[\text{O}_3]$ в степени n :

$$W_0 = -d[\text{O}_3]/dt = k[\text{O}_3]^n,$$

где k – константа скорости реакции. Тогда порядок реакции n можно определить по следующему уравнению:

$$\lg W_0 = \lg k + n \lg [\text{O}_3]_0.$$

На рис. 1 показаны кинетические кривые разложения озона в воде при pH 6.0 с разными концентрациями озона при 19°C . Наклон касательных к начальным точкам характеризует начальную скорость разложения озона W_0 в момент $t = 0$. На рис. 2 приведены зависимости скоростей реакции от исходной концентрации озона в воде со значениями pH 6.0 (линия 1) и pH 4.7 (линия 2). Порядок реакции n соответствует тангенсу угла наклона прямых 1 и 2 на рис. 2. Рассчитанный методом наименьших квадратов порядок n для воды с pH 6.0 составляет 1.89 ± 0.20 и для pH 4.7 соответственно 1.86 ± 0.20 . Анализ кинетических зависимостей при другом времени наблюдения, а также для растворов различной кислотности, подтверждает протекание процесса разложения озона в

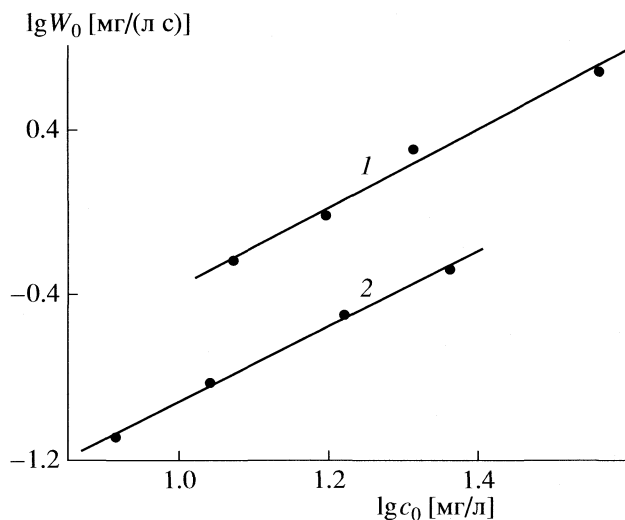


Рис. 2. Зависимости скорости разложения озона от его исходной концентрации в воде при pH 6.0 (1) и 4.7 (2).

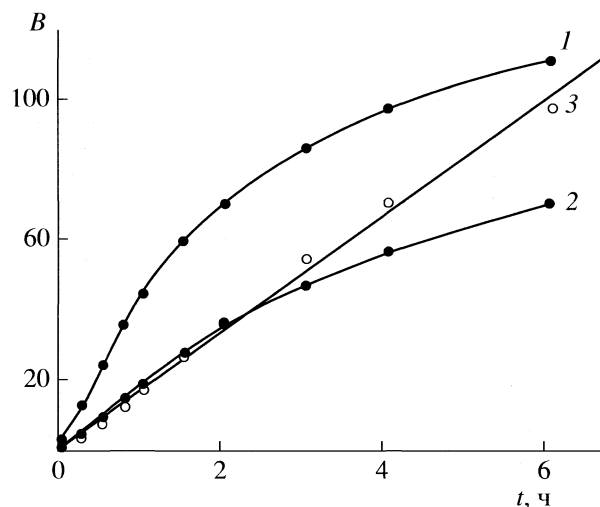


Рис. 3. Кинетика разложения озона в воде при pH 4.7 в координатах уравнения реакции первого (1) (здесь $\lg(c_0/c_t) = B \times 50, \text{с}^{-1}$), полупорядкового (2) (здесь $1/c_t^{0.5} - 1/c_0^{0.5} = B \times 1, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$) и второго (3) (здесь $1/c_t - 1/c_0 = B \times 10^{-2}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$) порядков. Исходная концентрация озона $c_0 = 0.76 \text{ ммоль/л}$.

воде по второму порядку. Во всех случаях величина n , определенная методом наименьших квадратов, находилась в пределах 1.9 ± 0.2 .

На рис. 3 данные по разложению озона в воде при pH 4.7 представлены в координатах уравнений реакций, протекающих по первому (кривая 1), полупорядковому (2) и второму (3) порядкам. Сравнение представленных данных однозначно свидетельствует в пользу того, что кинетика разложения озона в воде хорошо описывается только уравнением реакции второго порядка.

Влияние pH на скорость разложения озона

На рис. 4 проиллюстрирована зависимость кинетики разложения озона от величины pH. Видно, что во всем интервале значений pH от 1.7 до 7.9 процесс с высокой степенью точности описывается уравнением реакции второго порядка. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что механизм разложения озона в воде не изменяется в ходе процесса вплоть практически до его полного исчезновения. Скорость разложения озона увеличивается с повышением величины pH. Так, при pH 1.7 концентрация озона в растворе (0.8 ммоль/л) уменьшается на 90% за время ~100 ч, а при pH 7.9 всего за 30 мин. Хорошее выполнение уравнения второго порядка позволяет определить константу скорости реакции по тангенсу угла наклона прямых на рис. 4. Характер изменения констант (л/(моль·с)) с увеличением значения pH следующий: 0.023 при pH 1.0, 0.038 при pH 3.0, 0.57 при pH 4.7, 2.64 при pH 6.0 и 12.93 при pH 7.9.

Отметим, что полученные нами данные по скорости разложения озона в воде находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в других работах. В частности, в недавно опублико-

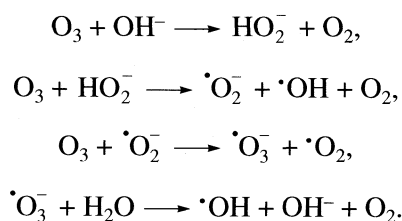
ванных работах [15] и [16], величина $\tau_{1/2}$ при pH 6.9–7.0 и начальных концентрациях озона (c_0) 7.7 и 11 мг/л составили 14 и 10 мин соответственно. Рассчитанные константы скорости разложения озона по второму порядку $k = (c_0 \tau_{1/2})^{-1}$ оказываются равными 7.4 и 7.2 л/(моль·с) ($\pm 10\%$). Измеренная нами константа скорости разложения озона при указанном pH составляет 6.7 л/(моль·с) ($\pm 10\%$).

На рис. 5 показана графическая зависимость изменения $\lg k$ от величины pH. При $\text{pH} \geq 3$ она носит линейный характер и хорошо описывается следующим уравнением:

$$\lg k(\text{pH}) = (-2.66 \pm 0.16) + (0.49 \pm 0.03)\text{pH}.$$

Установленная зависимость константы скорости разложения озона по второму порядку от pH соответствует тому, что константа при температуре 19°C возрастает примерно в три раза ($\pm 10\%$) при увеличении pH на единицу.

Разложение озона катализируется присутствием ионов OH^- и протекает по следующей схеме [8–12]:



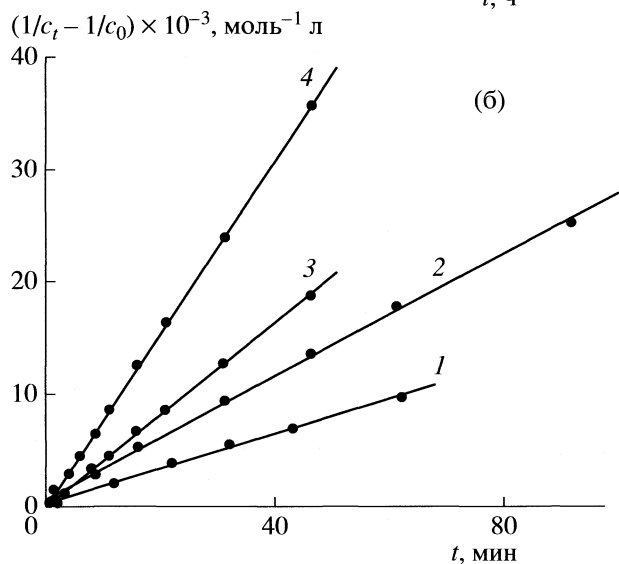
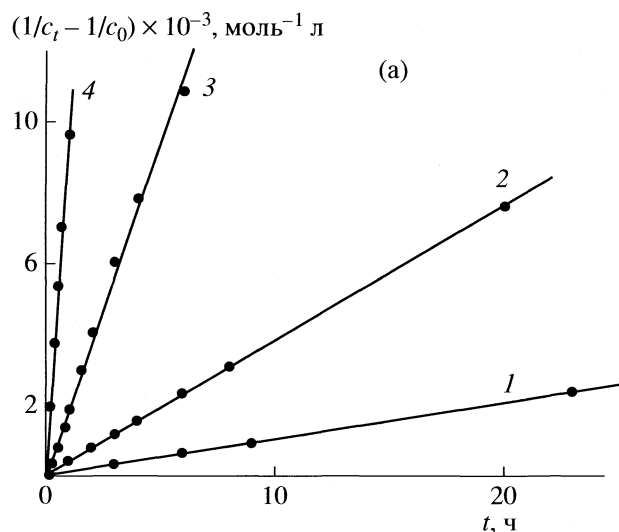


Рис. 4. Кинетика разложения озона в координатах уравнения реакции второго порядка. Исходная концентрация озона 0.2–0.8 ммоль/л; а – при рН 1.7 (1), 3.5 (2), 4.7 (3) и 6.0 (4). б) при рН: 6.0 (1), 6.8 (2), 7.5 (3) и 7.9 (4).

Взаимодействие O_3 с OH^- приводит к гибели еще двух молекул озона и регенерации иона OH^- . В случае отсутствия акцептора или при его недостатке, картина резко меняется. Цепной процесс разложения озона реализуется в результате протекания реакций с участием радикалов $\cdot OH$ и $\cdot NO_2$. Обрыв цепи происходит при их рекомбинации.

Результаты настоящей работы указывают на то, что сложный цепной процесс разложения озона в воде удовлетворительно описывается уравнением реакции второго порядка. Зависимость константы скорости реакции от концентрации ионов OH^- имеет следующий вид:

$$k(pH) = k_0 [OH^-]^{0.49 \pm 0.03},$$

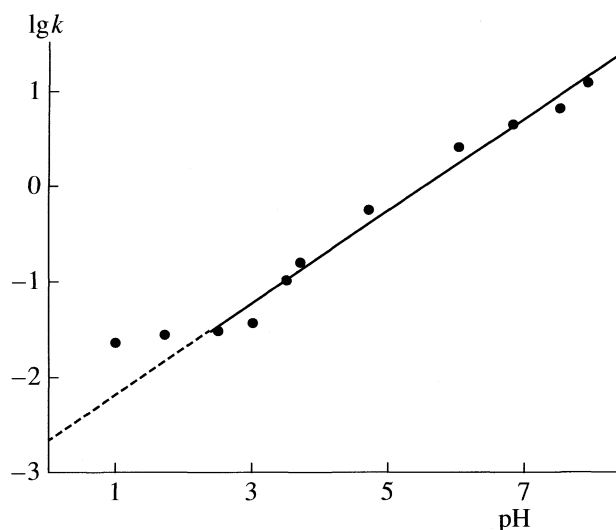


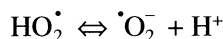
Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции второго порядка разложения озона в воде от величины рН.

где начальная константа $k_0 = (2.2 \pm 0.4) \times 10^4$ л/(моль с). В работе [7] в диапазоне рН от 6.0 до 9.5 также наблюдалась аналогичная зависимость константы скорости разложения озона в воде от концентрации ионов OH^- в присутствии бората и фосфата с ионной силой $\mu = 0.1$ и фосфата с $\mu = 1.0$. Значения k_0 существенным образом зависели от вида используемой добавки и величины μ . Так, для водного раствора фосфата с $\mu = 0.1$ она вдвое меньше рассчитанной нами. В присутствии бората с $\mu = 0.1$ константа напротив примерно в десять раз меньше. При увеличении содержания фосфата в растворе до $\mu = 1.0$ константа снижается практически на два порядка. Все это можно рассматривать как прямое указание на участие бората и фосфата в разложении озона. При этом влияние фосфата при его малом содержании сказывается в относительно малой степени, чем бората. Важно отметить, что присутствие бората напротив увеличивает скорость разложения озона в воде.

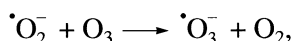
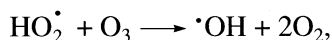
При рН ниже 3, как это видно на рис. 5, снижение скорости разложения озона при уменьшении величины рН замедляется. При этом наблюдаемый второй порядок реакции по озону не изменяется. Ранее уже отмечалось [4, 7, 17], что гибель озона в кислой области (рН 0–4) происходит заметно быстрее, чем это предсказывается механизмом иницирования ионами OH^- . По-видимому, это вызвано сменой механизма разложения озона. Было высказано предположение о том, что в кислых растворах он распадается с образованием атомов кислорода [17] или при последующей рекомбинации O_2 и O образуется возбужденная молекула озона O_3^* [18]. Взаимодействие O и O_3^* с водой приводит к образованию гидроксиль-

ных радикалов $\cdot\text{OH}$, инициирующих последующий цепной процесс разложения озона.

Возможно, что наблюдаемый излом зависимости $\lg k$ (рН) от рН в кислой области (рис. 5) объясняется различием в реакционных свойствах радикалов $\cdot\text{O}_2^-$ и $\text{HO}_2\cdot$, участвующих в развитии цепного процесса. Значение рК равновесия



равно 4.8. Радикалы взаимодействуют с озоном в следующих реакциях:



значения констант скоростей которых составляют $<10^4$ л/(моль с) [19] и 1.5×10^9 л/(моль с) [20] соответственно. Увеличение скорости разложения озона при переходе от кислых к нейтральным растворам может объясняться существенно большей реакционной способностью $\cdot\text{O}_2^-$ по сравнению с $\text{HO}_2\cdot$.

Влияние температуры на скорость разложения озона

Разложение озона ускоряется с ростом температуры. На рис. 6 приведена зависимость константы скорости реакции второго порядка разложения озона в воде при рН 4.7 от температуры в координатах уравнения Аррениуса. В диапазоне температуры 9–37°C эта зависимость хорошо описывается следующим уравнением:

$$k(T) = k_{19} \exp\{76.0[(T - 292)/292RT]\},$$

где k_{19} – константа скорости при температуре 19°C, а R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)). Температурный коэффициент реакции (кратность ускорения реакции при увеличении температуры на 10 К) приблизительно равен 3. Энергия активации разложения озона составила 76.0 ± 8.3 кДж/моль, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает с величиной 79.5 кДж/моль, измеренной в работе [12] для растворов с рН 0–4. В то же время она оказывается промежуточной между значениями энергии активации 58.6 и 96.7 кДж/моль для щелочных растворов (работы [2] и [4] соответственно). Энергия активации сложного процесса разложения озона в воде существенно превосходит значение 10–18 кДж/моль, характерное для диффузионно контролируемых реакций с участием радикалов. Энергия активации диссоциации молекулы O_3 в газовой фазе составляет 84–100 кДж/моль [21]. Можно полагать, что энергия активации разложения озона в воде

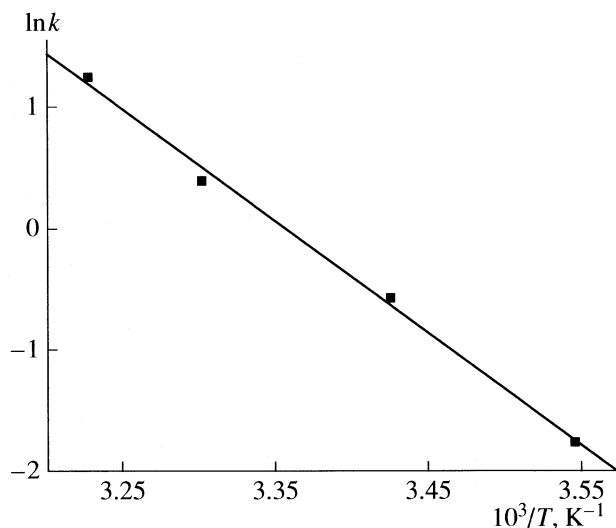


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости второго порядка разложения озона в воде при рН 4.7.

отвечает его медленной реакции с гидроксильным ионом.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что кинетика разложения озона в воде соответствует протеканию реакции второго порядка по концентрации озона и катализируется гидроксильными ионами OH^- в диапазоне рН от 1 до 8. Скорость реакции может быть выражена следующим уравнением

$$-d[\text{O}_3]/dt = k_0[\text{O}_3]^2[\text{OH}^-]^{0.49 \pm 0.03},$$

где $k_0 = (2.2 \pm 0.4) \times 10^4$ л/(моль с).

Энергия активации процесса разложения озона равна 76.0 ± 8.3 кДж/моль.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку при проведении настоящих исследований (код проекта № 06-03-32682).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morooka S., Ikemizu K., Kato Y. // *Int. Chem. Eng.* 1979. V. 19. № 5. P. 650.
2. Teramoto M., Imamura S., Yatagai N. et al. // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1981. V. 14. № 5. P. 383.
3. Тарасов В.В., Вьюнг Тху Л., Попов Ю.И. // *Хим. технология.* 2006. Т. 6. № 10. С. 43.
4. Sotelo J.L., Beltran F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. № 10. P. 39.
5. Ku Y., Su W.-J., Shen Y.-S. // *Ibid.* 1996. V. 35. № 10. P. 3369.
6. Паукас М.М., Мунтер Р.Р., Сийрде Э.К. // *Журн. прикл. химии.* 1984. Т. 57. № 8. С. 2597.

7. *Gurol M.D., Singer P.C.* // *Environ. Sci. Technol.* 1982. V. 16. № 7. P. 377.
8. *Bader H., Hoigne J.* // *J. Ozone: Sci. Eng.* 1982. V. 4. № 4. P. 169.
9. *Staehelin J., Hoigne J.* // *Environ. Sci. Technol.* 1982. V. 16. № 10. P. 676.
10. *Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.* // *J. Water Res.* 1985. V. 19. P. 993.
11. *Tomyasu H., Fukutomi H., Gordon G.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2962.
12. *Sehested K., Corfitzen H., Holcman J. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. № 9. P. 1589.
13. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.Ph., Ross A.B.* // *Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. № 2. P. 513.
14. APHA, AWWA, WEF. // *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 1988. P. 4–137–4–139.
15. *Vandermisssen K., De Smedt F., Vinckier C.* // *Ozone Sci. Tech.* 2008. V. 30. P. 300.
16. *Mizuno T., Tsuno H., Yamada H.* // *Ibid.* 2007. V. 29. P. 55.
17. *Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E.J.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 2. P. 1005.
18. *Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E.J.* // *Ibid.* 1998. V. 102. № 16. P. 2667.
19. *Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J.* // *Ibid.* 1984. V. 88. № 18. P. 4144.
20. *Sehested K., Holcman J., Hart E.J.* // *Ibid.* 1983. V. 87. № 11. P. 1951–1954.
21. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* *Физическая химия озона.* М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 189.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.478-03:546.721'741'98

ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ
В ПРИСУТСТВИИ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ–УГЛЕРОД
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2009 г. Е. С. Локтева*, С. А. Качевский*, А. О. Туракулова*, Е. В. Голубина*, В. В. Лунин*,
А. Е. Ермаков**, М. А. Уймин**, А. А. Мысик**

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

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

E-mail: les@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2008 г.

Наноконпозиты металл–углерод на основе никеля, палладия, железа и биметаллические палладий–никель впервые применены в качестве катализаторов гидродехлорирования (ГДХ) хлорбензола в паровой фазе в атмосфере водорода. Показано, что полностью покрытые слоем углерода наночастицы никеля и Pd–Ni не только устойчивы к окислению и агломерации, но и проявляют значительную активность в гидродехлорировании хлорбензола при температурах значительно ниже тех, при которых происходит дехлорирование на углеродных носителях. Изучена зависимость каталитических свойств (активность, селективность и стабильность) от температуры и состава наноконпозита. Установлено, что в зависимости от природы металла, состава биметаллической частицы и температуры селективность можно изменять, направляя реакцию в сторону образования бензола или циклогексана; углеродное покрытие в условиях реакции устойчиво, по крайней мере, до 350°C и не препятствует протеканию ГДХ. Предполагается, что адсорбция субстрата протекает на внешней углеродной поверхности частиц конпозита. Показано, что активность и структура конпозитов Ni@C практически не меняются в результате трехкратного циклирования по температуре от 50 до 350°C в проточной системе.

Наночастицы металлов давно и широко используют в катализе. Очень высокое соотношение поверхности к объему для наночастиц металлов приводит к быстрому окислению. Традиционно агрегацию наночастиц металлов предотвращают путем их закрепления на носителе или в составе комплекса. Стабилизировать наночастицы металлов позволяет покрытие предохраняющим от окисления слоем, например, углерода. В последнее время широкое распространение получили нетрадиционные подходы к приготовлению наноконпозитов на основе переходных металлов и углерода. Некоторые из них дают возможность получать наночастицы переходных металлов в том размерном диапазоне, который особенно благоприятен для каталитического использования.

Можно упомянуть различные модификации метода электродуговой плавки металла в присутствии графита. Они позволяют в той или иной мере избежать присущих этому методу недостатков (образование наноразмерных карбидов и оксидов металлов; получение различных форм аморфного и кристаллического углерода наряду с содержащими металл наноконпозитами; широкое распределение получаемых частиц по размерам [1, 2]). В качестве альтернативы в Институте физики металлов (ИФМ) УрО РАН разработан новый

метод газофазного синтеза наноконпозитов на основе нанокристаллических 3d-металлов, капсулированных в углерод. Этот метод позволяет получить частицы никеля, кобальта, железа, а также биметаллических сплавов со средними размерами наночастиц в диапазоне 3–10 нм с достаточной однородным распределением частиц по размеру, и обладающие повышенной устойчивостью к окислению на воздухе за счет слоистой углеродной оболочки.

В работе [3] наноконпозиты на основе Ni, Pd и Fe охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ), дифференциального термического анализа (ДТА), адсорбционными и магнитными. Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств этих систем в реакции парофазного гидродехлорирования хлорбензола (ГДХ ХБ) в проточной системе.

Реакция ГДХ интересна тем, что она позволяет проводить обезвреживание и утилизацию хлорсодержащих органических продуктов без выделения опасных для окружающей среды диоксинов и с сохранением углеводородной составляющей молекул [4–6]. Механизмы реакций ГДХ давно и подробно изучаются [7, 8]. Установлено, что многие реакции ГДХ структурно-чувстви-

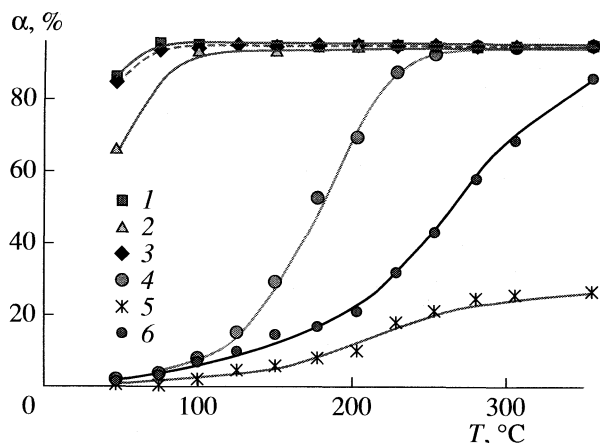


Рис. 1. Зависимости конверсии ХБ (α) от температуры в присутствии Pd@C (1), 5%Pd/C (2), 95%Pd5%Ni@C (образец № 2, 3), Ni@C (образец № 2, 4), Fe@C (5) и 5%Ni/УДА (6).

тельно [9–12], т.е. скорость и направление превращения зависят от размера частиц. Исследованы процессы дезактивации катализаторов в условиях реакции ГДХ и выявлены три основных причины. Потеря активности может быть вызвана агломерацией частиц металла [13]; воздействием побочного продукта ГДХ (хлороводорода) на каталитические активные центры, содержащие металлы (это может приводить к модификации или потере активного компонента) [14, 15]; а также образованием углеродных отложений на поверхности металла [16, 17]. В связи с этим очень важными являются вопросы стабильности катализаторов ГДХ. Наиболее активные катализаторы ГДХ включают благородные металлы (палладий, платину) [6, 8, 18], а также никель [4, 19, 20]. Катализаторы на основе Ni менее устойчивы к агрессивному воздействию реакционной среды.

Интересные свойства в гидродеchlorировании проявляют биметаллические катализаторы, как на основе двух благородных металлов, так и полученные разбавлением благородного металла неблагородным [21–23]. Введение второго компонента в некоторых случаях приводит к увеличению активности и часто влияет на селективность реакций.

В настоящей работе изучены каталитическая активность, селективность и стабильность металл-углеродных наноконпозитов на основе палладия и никеля (моно- и биметаллических), а также железа в гидродеchlorировании хлорбензола в паровой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и физико-химические свойства наноконпозитов описаны в [3]. В работе использовали Pd@C, NiPd@C, Fe@C, а также два образца

никельсодержащих конпозитов с различным средним размером частиц (более 20 нм для образца 1 и 2–5 нм для образца 2) и толщиной углеродного покрытия (не более 1 нм и до 2 нм соответственно). Спектры температурно-программированного восстановления (ТПВ) снимали в проточной системе с использованием смеси газов 5 об.% H₂ и 95 об.% Ar. Скорость нагрева от 25 до 900 °C составляла 12 К/мин.

В работе использовали хлорбензол Acros Organics 99.5% и H₂ из генератора ГВЧ-12 без дополнительной очистки. ГДХ ХБ проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Подачу смеси хлорбензол – водород осуществляли пропусканием H₂ через барботер, содержащий ХБ, реагенты поступали в реактор снизу. Скорость подачи хлорбензола (в пересчете на массу металла в катализаторе) во всех опытах составляла 30 ч⁻¹. Навеска катализатора составляла 50 мг, подача H₂ – 35 мл/мин. Предварительного восстановления образцов не проводили. После установления постоянного превращения при заданной температуре опыта подачу ХБ прекращали, температуру в реакторе поднимали до следующего значения при подаче H₂ в реактор. Таким образом измеряли активность катализаторов в интервале температур от 30 до 350 °C при подъеме, а в некоторых случаях и при снижении температуры. Пробы для анализа отбирали периодически из верхней части реактора с помощью шприца. Анализ проводили методом газожидкостной хроматографии, с капиллярной колонкой DBWax, 30 м, детектор пламенно-ионизационный, на приборе Agilent 6890N.

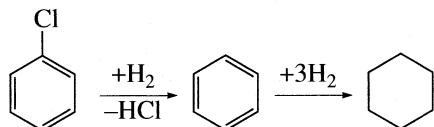
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве катализаторов гидродеchlorирования ХБ испытаны конпозиты металл–углерод на основе Pd, Ni, Fe, а также биметаллические, включающие Pd и Ni. Физико-химические свойства и структурные особенности подробно описаны в [3]. В частности, было установлено, что образующиеся при бесконтактной левитационной плавке в токе аргона, содержащего углеводород, наноразмерные частицы конпозитов Ni и PdNi покрыты углеродом, плотно примыкающим к металлу, причем изменение условий приготовления (скорость протекания инертного газа, концентрация углеводорода в газовой смеси) позволяет регулировать толщину и структуру углеродных отложений.

Все перечисленные наноконпозиты проявили каталитическую активность в ГДХ ХБ в широком интервале температур. На рис. 1 приведены кривые зависимости конверсии ХБ от температуры. Для сравнения приведены кривые, полученные при использовании катализаторов 5%Pd/C (Fluka) и 5%Ni/УДА (УДА – ультрадисперсный

алмаз; катализаторы на этом носителе проявили более высокую активность в ГДХ ХБ по сравнению с нанесенными на активированный уголь [12]). Каждая точка на приводимых здесь и ниже кривых зависимости конверсии от температуры соответствует стационарному превращению при данной температуре.

ГДХ ХБ может сопровождаться гидрированием бензольного кольца по следующему уравнению:



Продуктами были бензол (Б) и циклогексан (ЦГ), более тяжелые продукты не обнаружены. Наибольшую активность в ГДХ проявила система Pd@C. Значения конверсии при температурах 100°C и выше, наблюдаемые в присутствии Pd@C и 5%Pd/C, практически совпадают, хотя содержание Pd сильно различается (~97 и 5 мас. % соответственно). В присутствии 5%Pd/C при низких температурах образуется смесь, содержащая преимущественно ЦГ (соотношение Б:ЦГ при 50°C составляет 5.6), а выше 150°C ЦГ становится единственным продуктом. В присутствии Pd@C во всем исследованном температурном интервале единственным продуктом был ЦГ, что естественно при значительно большем содержании Pd в этом образце. Композит Pd@C содержит мало углерода (не более 3%) [3], его высокая активность объясняется каталитическим действием наночастиц палладия.

Удивительно то, что активность биметаллического композита 95%Pd5%Ni@C (обозначенного в [3] как № 2) практически не отличается от активности Pd@C, хотя, по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), металлические частицы в этом нанокompозите полностью покрыты слоем углерода, обладающим значительной степенью кристалличности. Известно, что некоторые формы углерода способны осуществлять реакцию ГДХ ХБ в паровой фазе, однако превращение протекает при температуре не ниже 400°C [19]. Как видно из рис. 1, в присутствии нанокompозита 95%Pd5%Ni@C конверсия ХБ достигает 100% уже при 100°C, поэтому можно утверждать, что каталитическая активность композита определяется входящим в его состав металлом.

Значительную активность в ГДХ проявили также Ni-композиты, частицы металла в которых, как и в 95%Pd5%Ni@C, плотно покрыты углеродной оболочкой [3]. Температура 50%-ной конверсии (T_{50}) [24] составляет ~170°C, она более чем на 200 К ниже характерной для ГДХ в присутствии углеродных материалов. Как и ожидалось, Ni-композиты оказались менее активными по

сравнению с Pd-содержащими системами: конверсия ХБ начинает заметно расти при 100°C и достигает 100% при 250°C. Единственным продуктом в интервале температур 50–300°C является бензол.

Из рис. 1 видно, что использованный для сравнения нанесенный катализатор 5%Ni/УДА проявляет активность при еще более высоких температурах. В этом случае T_{50} составляет 250°C, даже при 350°C не происходит 100%-ного превращения ХБ. В литературе имеются сведения о том, что такая же величина T_{50} (260°C) наблюдалась при ГДХ ХБ в присутствии катализатора 10%Ni/АС (АС – активированный уголь Norit с высокой удельной поверхностью) [19]. Таким образом, в присутствии приготовленных в работе никельсодержащих нанокompозитов величина T_{50} реакции снижалась на ~100 К по сравнению с нанесенными Ni-катализаторами на углеродных носителях, и более чем на 200 К по сравнению с чистыми углеродными материалами.

Наименее активным оказался композит Fe@C. При температурах выше 250°C кривая зависимости конверсии от температуры выходит на насыщение при ~24%. В этом случае основным продуктом является бензол. По литературным данным, железосодержащие катализаторы практически не проявляют активности в реакциях парофазного ГДХ CCl_4 [25], в ГДХ хлорбензола они или неактивны [26], или проявляют невысокую активность, для 10% Fe/C температура T_{50} составляет 350°C, что всего на 70 К ниже, чем для соответствующего углеродного носителя [27]. При $T \leq 250^\circ\text{C}$ катализатор 10% Fe/C активности не проявлял. Приготовленный нами Fe-содержащий нанокompозит проводит реакцию ГДХ уже при 100°C, и в интервале от 200 до 300°C его активность значительно выше, чем активность описанного в литературе нанесенного катализатора 10% Fe/C.

Приведенные данные показывают, что нанокompозиты Ni@C (образец №2) и 95%Pd5%Ni@C активны в ГДХ ХБ, несмотря на наличие плотной углеродной оболочки, покрывающей частицы Ni и Pd (как показано в [3], в биметаллическом композите сплав не образуется), имеющей, в зависимости от условий синтеза, более или менее упорядоченную структуру. В бинарном композите методом РФА не обнаружено присутствия гидридов палладия. При этом его активность в ГДХ (конверсия ХБ при одинаковых температурах) не отличается от активности слабо покрытых углеродом частиц Pd, т.е. углеродное покрытие не препятствует протеканию реакции ГДХ. Эта оболочка достаточно устойчива к действию высоких температур: по данным ДТА [3], окисление углерода в таких композитах на воздухе протекает при температурах выше 150°C. Адсорбционные эксперименты подтвердили, что структурные свойства поверх-

ности частиц определяются свойствами углеродного покрытия [3]. В связи с этим возникает вопрос о природе активной поверхности нанокompозитов металл–углерод.

Механизм реакции ГДХ включает диссоциативную адсорбцию водорода на соответствующих каталитически активных центрах, гидрогенолиз связи C–Cl и образование связей H–C и H–Cl. Устойчивость нанокompозитов к окислению, пористая структура поверхностной углеродной оболочки, а также полученные в [3] данные ПЭМВР свидетельствуют о том, что субстрат не способен проникать через углеродную оболочку к поверхности металлической частицы. Поэтому можно предположить три возможных механизма каталитического действия нанокompозитов.

Первый возможный механизм включает активацию субстрата на углеродной оболочке частицы нанокompозита. В литературе имеются сведения о возможности активации хлорсодержащих органических молекул на углеродных материалах [19, 28]. Водород, который способен проникать через слой углерода, активируется на поверхности металла. Известно, что поверхностная концентрация H на поверхности углерода может достигать 10^{16} атомов/см², а коэффициент диффузии водородных атомов на углероде может быть на три порядка выше, чем на других носителях (например, оксидных) [29]. По механизму спилловера активированные частицы водорода мигрируют к поверхности, где взаимодействуют с активированной молекулой субстрата с образованием бензола и HCl. Исходя из этой модели, реакция происходит на внешней, покрытой углеродом поверхности нанокompозита.

Второй механизм катализа включает активацию как хлорбензола, так и водорода на поверхности углеродной оболочки. Особенности структурного состояния углеродного покрытия (наличие дефектов [30] и кривизна графитовых слоев [31]) могут быть причиной существенного уменьшения энергии диссоциации водорода на структурных неоднородностях. В работе [30] показано, что энергия диссоциации молекулярного водорода вблизи дефекта на углеродном покрытии резко снижается (до 0.5–0.1 эВ на атом водорода). Поэтому можно считать весьма вероятным осуществление каталитической реакции ГДХ на покрытой углеродом поверхности наночастиц металла.

Согласно третьему механизму, при определенных температурах углеродное покрытие начинает разрушаться, что облегчает доступ молекул субстрата к поверхности металлической наночастицы. Далее, по мере увеличения температуры, все большая часть металлической поверхности становится доступной для адсорбции субстрата, и конверсия возрастает. Если реализуется этот ме-

ханизм, при увеличении температуры следует ожидать снижения массы образца вследствие потери углеродной оболочки, а также агломерации наночастиц при температурах, близких к верхнему температурному пределу проведения реакции. Указанные процессы вызовут уменьшение $s_{уд}$ образцов и существенное падение каталитической активности при снижении температуры или при повторном использовании того же образца катализатора.

Для проверки этого предположения в работе провели циклические эксперименты, при которых температуру реакции сначала ступенчато поднимали от 30 до 350°C, а затем снижали в том же интервале. Полученные кривые конверсии для двух образцов Ni композитов приведены на рис. 2. Видно, что кривые конверсии при первом использовании с повышением температуры практически совпадают для обоих образцов Ni@C, 50%-ная конверсия достигается при 150°C. При циклическом эксперименте наблюдаются некоторые отличия. Активность первого образца при снижении температуры ($T_{50} = 200^\circ\text{C}$) ниже, чем при повышении. Активность второго образца, наоборот, выше при снижении температуры ($T_{50} = 170^\circ\text{C}$). Как отмечалось выше, образцы 1 и 2 получены в разных условиях. В образце 2 имеется плотное углеродное покрытие толщиной 2–3 нм, количество углерода по данным ДТА составляет ~30 мас. % [3]. В образце 1 содержание углерода не превышает нескольких процентов. Образование в последнем случае (образец 1) непрочного и неплотного углеродного покрытия, по-видимому, не препятствовало агрегации и формированию более крупных частиц в процессе приготовления. Действительно, средний размер частиц (по данным ПЭМ) в образце 1 значительно выше (10–25 нм), чем в образце 2 (2–5 нм), а удельная поверхность этого образца значительно ниже, чем образца 2 (67 ± 4 и 169 ± 9 м²/г соответственно). В результате проведения каталитического эксперимента величина $s_{уд}$ этого образца сильно снижается (до 15 ± 1 м²/г), в то время как удельная поверхность образца 2 не меняется после опыта.

Образец 2 испытывали в трех циклах подъема–снижения температуры. Как видно из рис. 2, активность катализатора при повышении температуры во втором цикле увеличивается, а в третьем – немного снижается, но остается выше, чем в первом цикле ($T_{50} = 150, 125$ и 145°C соответственно). При снижении температуры значение T_{50} составляет в трех циклах 140, 120 и 170°C . После проведения трех циклов подъема–снижения температуры $s_{уд}$ практически не изменилась: для образца 2 она составила 161 ± 9 м²/г (до опыта 169 м²/г). Визуально этот образец также мало менялся после опыта. Снимки ПЭМ образца 2 после трех циклов каталитических испытаний показывают, что уг-

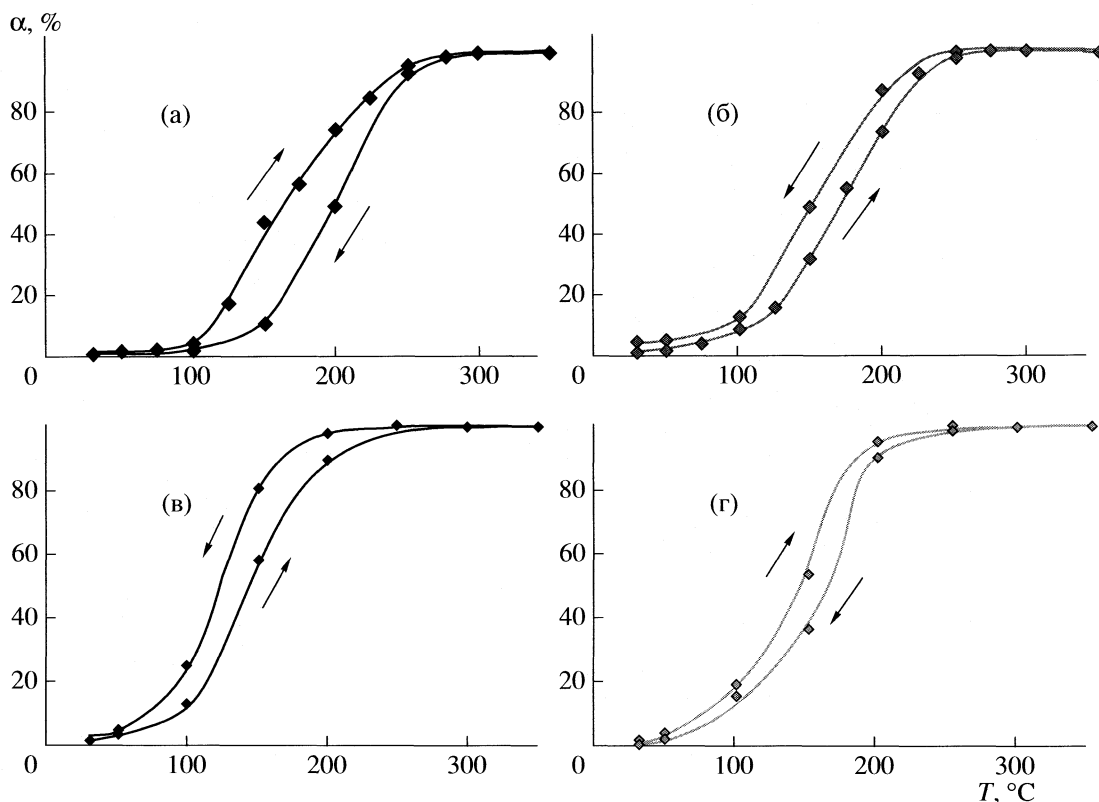


Рис. 2. Кривые конверсии хлорбензола в присутствии Ni@C: а – образец № 1, б–г – образец № 2 в условиях циклического эксперимента (стрелками указано направление изменения температуры; в и г – второй и третий цикл соответственно).

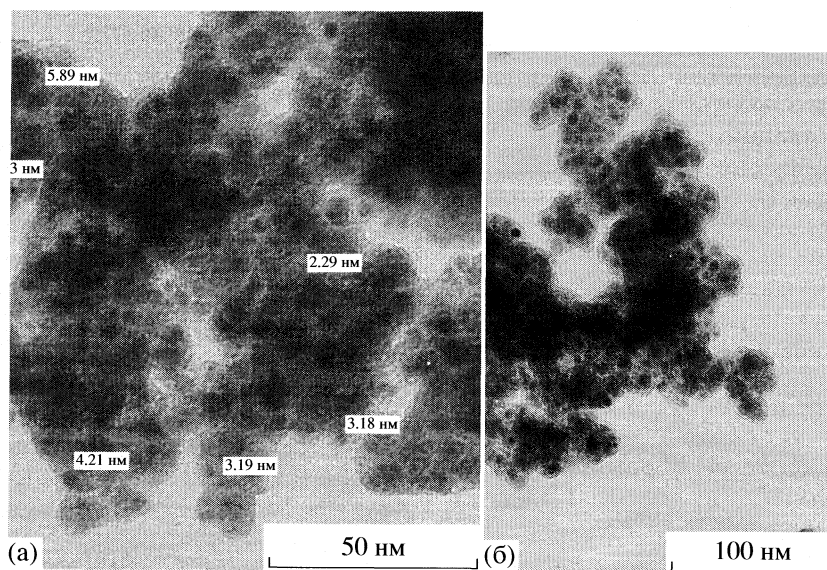


Рис. 3. Снимки ПЭМ Ni@C (образец № 2) свежего (слева) и после трехкратного использования в ГДХ ХБ (справа).

леродный слой на поверхности частиц сохраняется (рис. 3). Также практически не происходит агрегации частиц Ni: размер отдельных частиц составляет 3–8 нм.

На снимках ПЭМ образца 1 после опыта (рис. 4) хорошо видно значительное укрупнение частиц, их размеры достигают 50–100 нм. Таким образом, слабопокрытые углеродом частицы ни-

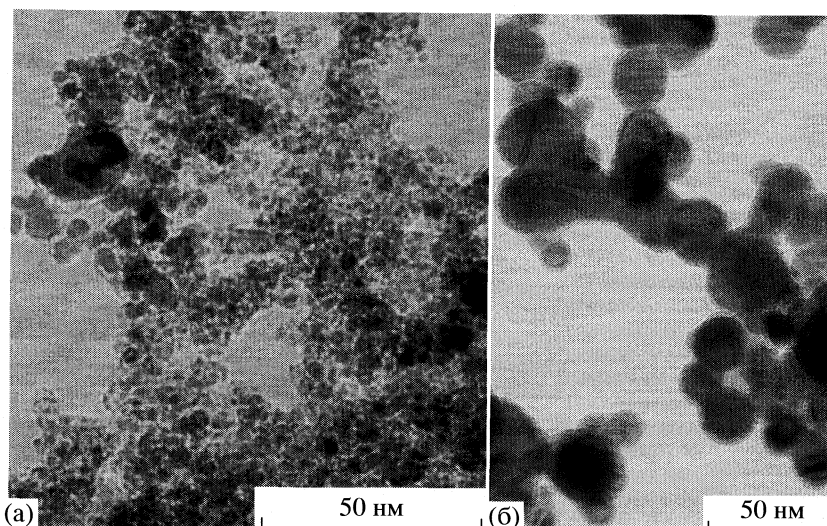


Рис. 4. Снимки ПЭМ Ni@C (образец № 1) свежего (слева) и после использования в ГДХ ХБ (справа).

келя в композите 1 спекаются в процессе проведения реакции, поэтому их активность снижается в циклическом эксперименте. Напротив, плотно покрытые углеродом частицы никеля в композите 2 чрезвычайно устойчивы в агрессивных условиях ГДХ и сохраняют высокую активность в трех циклах подъема – снижения температуры в проточной системе.

Приведенные данные позволяют заключить, что последний механизм каталитического действия композитов Me@C, предполагающий разрушение углеродной оболочки с выходом на поверхность металла, не реализуется. Более вероятно осуществление первого механизма, предполагающего отдельную активацию субстрата и H_2 на углеродных и металлических активных центрах, или второго механизма, согласно которому на поверхности дефектной углеродной оболочки происходит как активация хлорбензола, так и диссоциация молекул водорода, что делает возможным протекание обсуждаемой реакции. Намечившееся в третьем цикле снижение каталитической активности может быть вызвано образованием на поверхности частиц нанокompозита избыточного углеродного слоя, состоящего из продуктов уплотнения. Так, в работе [4] образование углеродных волокон наблюдали в процессе ГДХ ХБ в присутствии Ni/SiO₂ уже при 280°C.

Увеличение активности композита Ni@C (образец № 2) на нисходящих ветвях температурной кривой может быть вызвано изменением состояния Ni под действием реакционной среды. Действительно, спектр температурно-программированного восстановления (ТПВ) испытанного в трех каталитических циклах композита Ni@C (№ 2) содержит больше пиков (три пика с максимумами при 150, 270 и 500°C), чем спектр исход-

ного образца (два пика с максимумами при 210 и 410°C), причем два пика сдвинуты в область низких температур. Возможно, высокотемпературный пик хотя бы отчасти обусловлен поглощением водорода за счет восстановления углеродной оболочки [32]. Таким образом, в результате циклирования по температуре Ni в композите переходит в состояние, которое легче подвергается восстановлению в условиях проведения реакции в присутствии водорода, например, в результате изменения толщины углеродной оболочки на выступающих гранях частиц металла и увеличения в промежутках между частицами или вследствие электронной модификации. Возможно, поэтому снижается T_{50} в циклических экспериментах. Общий объем водорода, поглощенного в процессе ТПВ катализатором после каталитических испытаний, невелик. По-видимому, окисление (например, с образованием NiCl₂) в условиях реакции практически не протекает.

Как упоминалось выше, зависимость конверсии ХБ от времени в присутствии 95%Pd5%Ni@C практически совпадает с кривой для Pd@C. В то же время селективность реакции заметно различается. На рис. 5 приведены зависимости селективности реакции от температуры для нанокompозитов Ni, Pd и PdNi. Из приведенных данных видно, что в присутствии Ni@C при температурах от 30 до 300°C единственным продуктом является бензол, в присутствии Pd@C реакционная смесь содержит и бензол, и циклогексан, а при достижении 100%-ной конверсии ЦГ становится единственным продуктом. В присутствии 95%Pd5%Ni@C селективность сложным образом зависит от температуры. До достижения 100%-ной конверсии, как и в случае палладиевого катализатора, ЦГ образуется наряду с бензолом. В ин-

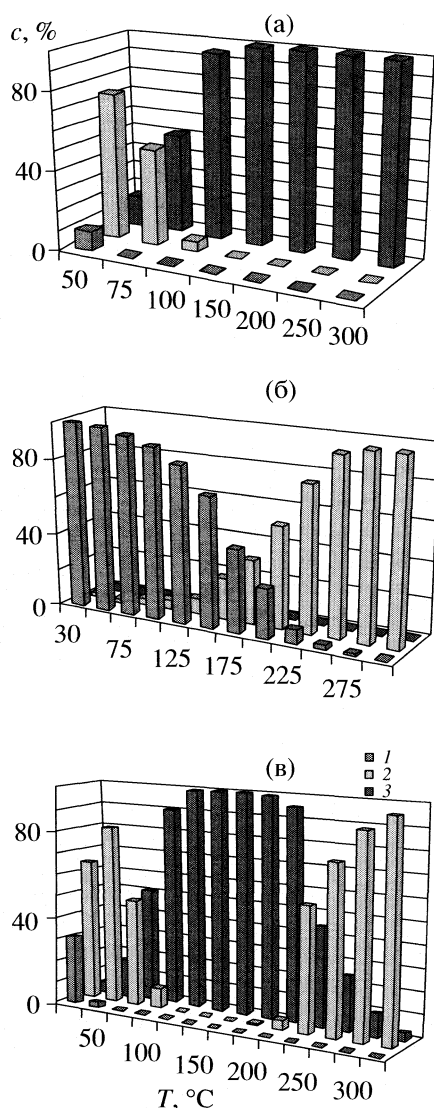


Рис. 5. Зависимости селективности ГДХ ХБ в присутствии композитов от температуры опыта; а – Pd@C, б – Ni@C (образец № 2), в – 95%Pd5%Ni@C; 1 – хлорбензол, 2 – бензол, 3 – циклогексан.

тервале 125–175°C практически единственным продуктом становится ЦГ, а выше 200°C содержание бензола в смеси опять растет и достигает 100% при температуре 300°C и выше.

Изменение селективности может быть вызвано изменениями в составе поверхностного слоя биметаллических систем. Известно, что Pd и Ni легко образуют сплавы переменного состава, причем в частицах сплава, даже содержащего мало Pd, происходит сегрегация палладия на поверхности: так, поверхностный слой сплава 5%Pd95%Ni содержит до 80% Pd [33, 34]. Поверхностный одно- или двухатомный слой частицы сплава (в зависимости от грани кристалла) сильно обогащен Pd, следующий слой в значительной степени обогащен Ni, и

далее, по мере удаления от поверхности, наблюдаются затухающие колебания профиля сегрегации. Однако данные РФА [3] свидетельствуют о разделении фаз Ni и Pd в описываемых нанокompозитах состава 95%Pd5%Ni@C.

Наиболее вероятно, что в системе присутствуют сегрегации Ni, представляющие собой или отдельные частицы, или участки Ni на поверхности частиц Pd. Используемые в работе сплавы содержат 95% Pd, следовательно, исходные свойства наночастиц сплава определяются в основном его присутствием. Кроме того, никелевые нанокompозиты не проявляют каталитических свойств при температурах ниже 120–150°C. Поэтому при низких температурах селективность биметаллического композита совпадает с селективностью Pd-наночастиц. При более высоких температурах (выше 150°C) присутствующий в системе Ni начинает участвовать в реакции, что приводит к изменению селективности. Оно может быть вызвано также снижением прочности адсорбции бензольного фрагмента на углероде с повышением температуры. В этом случае после первой стадии ГДХ субстрата происходит быстрая десорбция бензола, а гидрирование не протекает, поскольку центры активации водорода и ХБ разнесены в пространстве.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку работы Министерству образования и науки РФ (гос. контракт № 02.513.11.3030 от 9.03.2007) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F. et al. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1915.
2. Setlur A.A., Dai J.Y., Lauerhaas J.M. et al. // J. Mater. Res. 1998. V. 13 (8). P. 2139.
3. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Локтева Е.С. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
4. Menini C., Park C., Shin E.-J. et al. // Catalysis Today. 2000. V. 62. P. 355.
5. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.
6. Лунин В.В., Локтева Е.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1609.
7. Pinder A. // Synthesis. 1980. P. 425.
8. Urbano F.J., Marinas J.M. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001. V. 173. P. 329.
9. Aramendia M. A., Borau V., Garcia I.M. et al. // J. Catal. 1999. 187. P. 392.
10. Dantas Ramos A.L., da Silva Alves P., Aranda D.A.G., Schmal M. // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 277. P. 71.
11. Juszczak W., Malinowski A., Karpinski Z. // Ibid. 1998. V. 166. P. 311.

12. Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 998.
13. Amorim C., Yuan G., Patterson P.M., Keane M.A. // J. Catal. 2005. V. 234. P. 268.
14. Coq B., Ferrat G., Figueras F. // Ibid. 1986. V. 101. P. 434.
15. Bozzelli J., Chen Y. // Chem. Eng. Commun. 1992. V. 1. P. 115.
16. Frankel K.A., Jang B.W.-L., Roberts G.W., Spivey J.J. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 209. P. 401.
17. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V. et al. // Ibid. 2003. V. 241. P. 123.
18. Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4009.
19. Santoro D., De Jong V., Louw R. // Chemosphere. 2003. V. 50. P. 1255.
20. Ordóñez S., Sastre H., Diez F.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 70. № 1. P. 61.
21. Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001. V. 173. P. 117.
22. Yakovlev V.A., Terskikh V.V., Simagina V.I., Likholobov V.A. // Ibid. 2000. V. 153. P. 231.
23. Lingaiah N., Sai Prasad P.S., Kanta Rao P. et al. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 213. P. 189.
24. Windawi H., Wyatt M. // Platinum Metals Rev. 1993. V. 37. № 4. P. 186.
25. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V. et al. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 302. P. 32.
26. Berry F.J., Smart L.E., Sai Prasad P.S. et al. // Ibid. 2000. V. 204. P. 191.
27. de Jong V., Louw R. // Ibid. 2004. V. 271. P. 153.
28. Arends I.W.C.E., Ophorst W.R., Louw R., Mulder P. // Carbon. 1996. V. 34. P. 581.
29. Khoobiar S. // Catalyst Supports and Supported Catalysts. A.B. Stiles. L.: Butterworth, 1987. P. 201.
30. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 035427.
31. Ruffieux P., Gröning O., Biemann M. et al. // Ibid. 2002. V. 66. P. 245416.
32. Calafat A., Laine J., Lopez-Agudo A., Palacios L.M. // J. Catal. 1996. V. 162. P. 20.
33. Bozzolo G., Noebe R.D., Khalil J., Morse J. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 219. P. 149.
34. Miegge P., Rousset J.L., Tardy B. et al. // J. Catal. 1994. V. 149. P. 404.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК. 539.194:541.8

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ И СПОСОБЫ
 ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СКОРОСТИ МАГНИТНОЙ
 РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

© 2009 г. Н. А. Мельниченко*, В. И. Чижик**, А. С. Выскребенцев*, А. В. Тюевев*

*Дальневосточный государственный университет, Владивосток

**Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: melnich@geo.dvgu.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

Представлены результаты измерений температурных зависимостей (ТЗ) скорости релаксации протонов ($1/T_1$) в морской воде с соленостью 35‰ в интервале от -22 до $+120^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении и в некоторых солевых растворах для двух концентраций (0.5 и 1 моль/л). Исследована возможность аппроксимации температурных зависимостей скорости магнитной релаксации различными функциями в чистой, морской воде и в растворах солей из ее состава, приведены параметры этих зависимостей и закономерности их изменения под влиянием солевых компонентов. Установлено, что наиболее обоснованным способом функционального представления температурных зависимостей $1/T_1$, учитывающего структурные изменения в растворе с ростом концентрации и соответствующего френкелевской модели тепловых движений молекул в водных растворах электролитов, является использование функции в виде суммы экспонент с количеством слагаемых, зависящих от концентрации раствора. Показано, что совместное использование параметров температурных зависимостей скорости релаксации, представленных различными функциями, может быть взаимодополняющим методом исследования динамических свойств водных растворов электролитов малых и умеренных концентраций.

Исследованиям динамических свойств воды и ее растворов посвящено достаточно большое количество работ, перечисленных в обзорных статьях и монографиях [1–8], а также в новых публикациях, которые продолжают появляться в связи с развитием новых экспериментальных методов и компьютерного моделирования. Большой интерес к воде обусловлен ее огромной ролью в живой и неживой природе. Многие необычные свойства воды определяются характером тепловых движений и молекулярной структурой, особенно это относится к такому важному природному объекту как морская вода.

Динамические свойства воды и ее растворов проявляют себя в характере температурных зависимостей параметров, связанных с молекулярной подвижностью, таких как коэффициенты диффузии и вязкости, времена диэлектрической и магнитной релаксации. Несмотря на то, что эти параметры имеют различную природу, в закономерностях их температурных зависимостей имеется много общего, что было замечено еще в 70-е годы прошлого столетия. К настоящему времени наиболее изучены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии и скорости магнитной релаксации протонов и других ядер. Эти исследования проведены в широких пределах изменения температуры и давления, включая пере-

охлажденную и критическую области, их результаты приведены в [9–26] и других работах. Однако из-за большого количества способов функционального описания температурных зависимостей, вытекающих из различных модельных представлений о структуре воды и ее растворов, возникает потребность в дополнительных исследованиях в этой области.

Изначально полагали, что температурные зависимости параметров воды, зависящих от интенсивности молекулярных движений, например, скорости протонной спин-решеточной релаксации, в соответствии с френкелевской моделью тепловых движений, должны представляться одноэкспоненциальной функцией, именуемой законом Аррениуса:

$$1/T_1 = C \exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

Здесь E_a – энергия активации молекулярных движений, т.е. величина, равная примерно высоте потенциального барьера, разделяющего соседние ориентации молекул воды, C – константа, а R и T – общепринятое обозначение универсальной газовой постоянной и температуры. Позднее, по мере расширения температурных пределов и увеличения точности измерений T_1 было обнаружено заметное отклонение температурной зависимости T_1 от закона Аррениуса. При этом счита-

лось, величина что E_a зависит от температуры, и поэтому неаррениусовское поведение температурной зависимости T_1 интерпретировалось с позиций квазикристаллической модели структуры воды. Авторы [15], используя одну из ранних моделей структуры воды, состоящей из смеси льда 1V и льда 1C, для описания зависимости T_1 от температуры предложили формулу:

$$1/T_1 = C \exp(E_a/RT - (3/2)kT + \ln E_a) + \text{const.} \quad (2)$$

В работах [16, 17] было показано, что после коррекции скорости релаксации на величину спин-вращательного взаимодействия (СВВ) экспериментальные точки зависимости $T_1 = f(t^0)$ наилучшим образом аппроксимируются двухэкспоненциальной функцией следующего вида:

$$1/T_1 = C_1 \exp(E_1/RT) + C_2 \exp(E_2/RT), \quad (3)$$

с энергиями E_1 и E_2 для низко- и высокотемпературного вкладов, равными соответственно 9.4 и 3.2 ккал/моль (39.4 и 13.4 кДж/моль). Такую же температурную зависимость предложено использовать для вязкости воды и коэффициентов самодиффузии [18]. Установлено, что значения E_1 и E_2 , найденные из температурных зависимостей вязкости и коэффициентов самодиффузии для чистой воды и соответствующие формуле (3), мало отличаются от энергий активации скорости релаксации в широком интервале температур от -24 до $+240^\circ\text{C}$ [18].

В [19] показано, что в соотношении (3) необходимо учитывать температурную зависимость коэффициентов C_1 и C_2 . В таком случае с изменением температурных пределов энергия активации молекулярных движений для низкотемпературного вклада E_1 стремится к значению 13.4 ккал/моль (56.2 кДж/моль), характерному для льда, в то время как величина E_2 для высокотемпературного вклада остается практически неизменной и равной энергии активации для пара -3.2 ккал/моль (13.4 кДж/моль). Данный факт может свидетельствовать в пользу наличия в структуре воды молекулярных образований с водородными связями различной степени прочности или наличия в ее структуре “льдоподобных” образований. В водных растворах полумолярной концентрации температурная зависимость $1/T_1$ может быть представлена в виде функции (3) с тремя слагаемыми [25].

Во многих публикациях, например, в [7, 12, 20–23] и других, температурные зависимости вязкости, скорости магнитной релаксации и коэффициентов самодиффузии представлены одноэкспонен-

циальной зависимостью, известной как уравнение Фогель–Гамманн–Фульхера [7] или VTF-уравнение [20–23]:

$$1/T_1 = C \exp[E_a/R(T - T_0)]. \quad (4)$$

Для скорости ядерной магнитной релаксации коэффициентов самодиффузии это уравнение впервые было использовано в [12] с $T_0 = 150$ и 155 К; было отмечено также, что температура T_0 “подобна температуре Дебая”. В [7], а также в [2] находим, что температурные зависимости многих параметров, характеризующих динамические свойства воды, могут быть описаны степенной функцией, впервые предложенной Воронелем и Анисимовым с соавторами для теплоемкости и позднее Спида и Ангжелом для сжимаемости, которое именуется в [20–23] как уравнение SA:

$$y = y_0[(T - T_s)/T_s]^{-\gamma}. \quad (5)$$

В [2] отмечено, что температуры T_s и T_0 близки к температуре гомогенной нуклеации, соответствующей пределу устойчивости, и к гипотетической температуре стеклования соответственно.

Разброс этих величин, представленных в литературе, для различных параметров, связанных с динамическими свойствами воды достаточно велик, в особенности для T_s . Например, в [2] приведены значения $T_s = 223$ и 228 К для диэлектрической релаксации и времени ориентационной корреляции, соответственно и 215 К – для самодиффузии. Впрочем, T_0 для коэффициентов самодиффузии молекул воды в воде варьируется также в значительных пределах, например, 119 К [2] и 148 – 150 К из [7], а при давлениях 200 , 225 и 300 МПа оно составляет 185 , 141 и 140 К соответственно [22, 23].

В [8], а также в [2] приведены сомнения в справедливости активационного характера тепловых движений в воде, что неизбежно должно было привести к переоценке функциональных представлений температурных зависимостей динамических свойств воды и ее растворов. Так, в [8] показано, что температурная зависимость вязкости воды в виде квадратичной функции, полученной из модели диффузии Арнольда (блуждание по резонансам в фазовом пространстве энергий), не хуже, чем соотношения из теории активационных скачков. Если принять справедливость модели, предлагаемой в [8], то температурная зависимость скорости релаксации приближенно может быть представлена следующим образом:

$$1/T_1 = (C/\omega_0)(\Delta W/RT) \exp[2\pi(\Delta W/RT)]^{1/2}, \quad (6)$$

в котором ΔW – глубина потенциального профиля, не связанная с энергией активации, а ω_0 – частота колебаний невозмущенного движения.

Если в качестве критерия корректности модели теплового движения и ее функционального представления использовать среднеквадратиче-

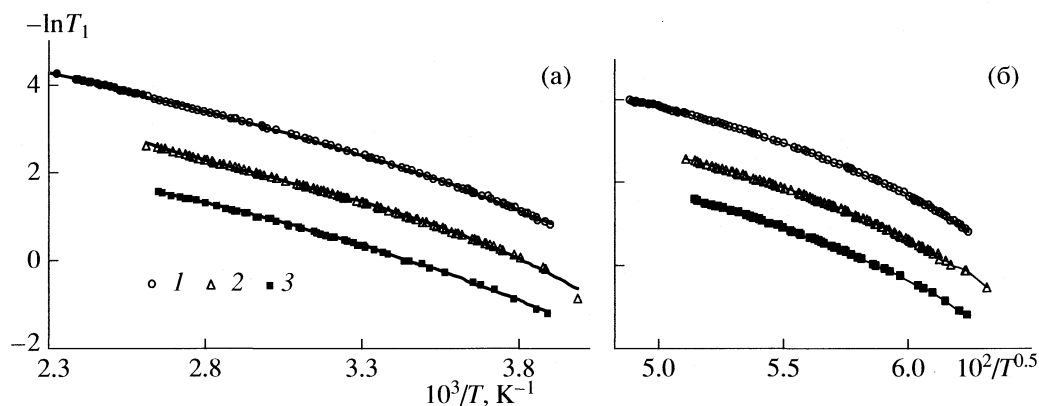


Рис. 1. Зависимости времени релаксации в ДВ (1), МВ (2) и водном растворе NaCl (3) от обратной температуры (а) и от корня квадратного из обратной температуры (б); сплошные линии – кривые тренда.

ское отклонение (СКО), то может оказаться, что для одного и того же массива экспериментальных данных, успешно описываемого разными функциями, получатся примерно одинаковые величины СКО, в свою очередь, мало отличающиеся от полученных при полиномиальной аппроксимации, которой, как известно, можно представить любую зависимость, но без строгого физического обоснования. Погрешность определения параметров уравнений зависит не только от точности используемого метода вычислений, но и от количества самих параметров. Естественно, что с уменьшением их количества, уменьшается и погрешность их определения. Именно по этой причине авторами работ [20–23] в качестве аппроксимирующих функций были выбраны зависимости (4) и (5) в качестве альтернативного варианта, что отдельно отмечено ими в [20]. Однако в [20] для описания температурных зависимостей скорости релаксации протонов при различных давлениях использовалась формула (3).

В настоящей работе представлены температурные зависимости скорости ядерной магнитной релаксации протонов в морской воде и в некоторых солевых растворах различных концентраций в температурном интервале от -22 до 120°C с различными способами их аппроксимации. Минимальные значения температур были выше соответствующих эвтектических точек. Цель работы – нахождение наиболее обоснованных функциональных температурных зависимостей скорости ядерной магнитной релаксации протонов в водных растворах электролитов и в морской воде в широких температурных пределах, включая переохлажденную область и сравнительный анализ параметров различных аппроксимирующих функций для них и чистой воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления образцов и техника экспериментов была описана ранее [26]. Погрешность определения T_1 составляла $\sim 1\%$ с доверительной вероятностью 0.98 на всем температурном интервале. Отличие полученных значений T_1 в чистой воде (ДВ) от приведенных в [16] не превышало указанной погрешности. В качестве образцов морской воды (МВ) использовались упоминавшиеся в [26] ее эталонные образцы. Замерзание проб морской воды фиксировалось по значительному уменьшению амплитуды сигналов свободной индукции (ССИ), которые соответствуют ССИ протонов только жидкой фазы. При диаметре ампул с водой ~ 10 мм использования водных эмульсий с *n*-гептаном для получения переохлажденного состояния в МВ, подобно экспериментам, описанным в [21–23], не потребовалось. При увеличении диаметра ампулы до 15 мм минимальная температура переохлажденного состояния в МВ составила $\sim -14^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты измерений температурных зависимостей T_1 протонов в чистой и морской воде с соленостью 35‰ в жидком состоянии, с включением переохлажденной области в интервале от -22 до $+120^\circ\text{C}$, а также в полумолярном растворе NaCl (для сравнения). Шкала для логарифмов T_1 в ДВ сдвинута вверх на единицу по отношению к шкале $\ln T_1$ в МВ, для раствора NaCl – вниз на такую же величину для демонстрации различий в низкотемпературной области. Из рис. 1 видно, что характер температурных зависимостей T_1 в МВ, ДВ и в водном растворе NaCl примерно аналогичен. Графики для T_1 в переохлажденной области для всех трех объектов исследования являются плавным продолжением

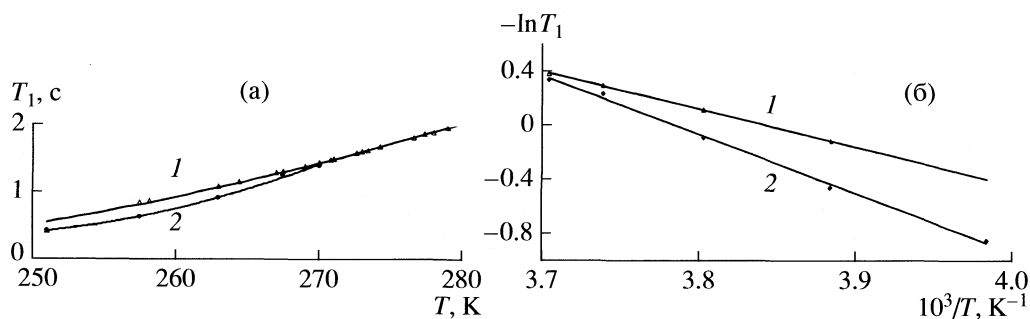


Рис. 2. Температурные зависимости T_1 протонов воды в переохлажденной области (1) и жидкой фазе замороженной морской воды (2); а – в обычных координатах, б – в логарифмических, сплошные линии – аппроксимирующие кривые.

зависимостей для обычной области жидкого состояния. Это же видно из фрагмента зависимости T_1 в МВ для переохлажденной и прилегающей областей выше температуры замерзания МВ с солесностью 35‰ (-1.98°C [27]), представленной на рис. 2. И только в жидкой фазе замороженной МВ значения T_1 существенно меньше, за счет увеличения концентрации солей в порах льда из-за уменьшения их объема с понижением температуры. Закономерности изменений относительного содержания в порах замороженной МВ приведены в [28]. При $\sim 22^\circ\text{C}$ солесность рассола составляет 227‰ (227 г/кг рассола) [27].

В табл. 1–3 приведены результаты определения параметров температурных зависимостей T_1 для ДВ и МВ с использованием различных аппроксимирующих зависимостей. Значения T_1 при температурах выше 120°C в ДВ заимствованы из [16]. При поиске параметров зависимостей с количеством более двух использовалась ранее описанная в [25] процедура поиска глобального минимума суммы квадратов отклонений.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов нахождения параметров зависимостей (1)–(6) в МВ, необходимо было исследовать закономерности их изменения в ДВ в различных температурных пределах с использованием разных способов вычислений. В табл. 3 приведены параметры двухэкспоненциальной зависимости (3) из [16] и результаты вычислений по нашей программе для того же массива данных. Результаты определения параметров температурной зависимости для

функции (3) в ДВ нашим методом достаточно хорошо согласуются с приведенными в [16] данными в пределах указанной погрешности определения. Ниже приведены параметры зависимости (5), а также результаты. В результаты их определения для объединенного массива наших и данных [16], предварительно сглаженного функцией (3) (Хотя эта процедура не является достаточно корректной, но позволяет проследить тенденции изменения T_s в зависимости от сглаженности массива данных и увеличения количества точек.) в интервале 257–510 К:

	A, c^{-1}	T_s, K	γ	S	DW	R^2
(5)	0.037	220.1	1.94	0.022	2.56	0.998
(5')	0.038	212.4	2.20	0.026	3.50	0.999

В отличие от функции (6), для которой сходимость по совокупности статистических критериев даже меньше, чем для закона Аррениуса, для экспериментальных и аппроксимированных функциями (3)–(5) значений сходимость примерно одинакова и характеризуется наименьшим СКО. Частично это может свидетельствовать в пользу справедливости френкелевской модели тепловых движений, в справедливости которой в настоящее время возникли сомнения. Незначительное увеличение сходимости по параметру статистики DW для функции (5) обязано близостью данной степенной функции к разновидности полиномиальной аппроксимации. Результаты определения параметров температурной зависимости скоро-

Таблица 1. Параметры уравнений (1), (2) для ДВ и МВ в различных температурных пределах

Уравнение	$\Delta T, \text{K}$	$C \times 10^5, \text{c}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	S	DW	R^2
(1), ДВ	257–420	5.5	21.195	0.076	0.74	0.991
(1), МВ	257–388	4.25	17.472	0.072	0.74	0.991
(2), ДВ	257–420	5.25	20.68	0.083	0.80	0.992
(2), МВ	257–388	0.517	21.75	0.083	0.80	0.992

Таблица 2. Параметры уравнений (3)–(6) в ДВ, МВ и водных растворах полумолярной концентрации

Вещество	ДВ	МВ	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	NaHCO ₃
	257–420 К	259–388 К	257.2–378.4 К	262.1–385.5 К	261.8–386.6 К	267.3–387.9 К	271.3–385.0 К	270.6–379.2 К
A_1, c^{-1}	137.683×10^{-7}	24.94	2.095×10^{-10}	2.624×10^{-5}	7.668×10^{-10}	3.835×10^{-6}	3.741×10^{-5}	4.059×10^{-5}
$E_1, \text{кДж/моль}$	42.404	27.15	46.102	22.691	43.794	26.597	21.694	21.841
A_2, c^{-1}	0.756	3.059	53.755×10^{-5}	4.26×10^{-2}	97.586×10^{-5}	74.239×10^{-4}	16.438×10^{-3}	5.482×10^{-2}
$E_2, \text{кДж/моль}$	14.303	9.637	15.379	0.000	13.813	6.874	3.812	0.000
S	0.02	0.022	0.0012	0.00199	0.000368	0.00055	0.00057	0.00014
R^2	0.998	0.998	0.9998	0.9992	0.9999	0.9997	0.9995	0.9999
DW	2.76	2.03	1.852	2.041	1.317	1.944	1.6114	1.5151
Уравнение (3)								
C, c^{-1}	714.6	779.5	700.05×10^{-5}	310.20×10^{-5}	970.0×10^{-5}	790.44×10^{-5}	686.08×10^{-5}	785.58×10^{-5}
$E, \text{кДж/моль}$	4.391	4.4535	4.579	6.813	3.923	4.416	5.269	4.840
$T_0, \text{К}$	153.6	150.73	149.93	118.09	159.35	151.33	132.22	141.98
S	0.02	0.0125	0.00165	0.00279	0.00053	0.00068	0.00065	0.00031
R^2	0.998	0.998	0.9997	0.9989	0.9998	0.9996	0.9994	0.9998
DW	2.48	2.16	1.3456	1.6963	1.1242	1.8769	1.4672	0.8843
Уравнение (4)								
C, c^{-1}	221.0	215.38	1579.28	11420.57	499.38	149.89	1012.14	907.02
T_s	1.90	2.02	218.44	204.68	225.47	234.31	217.04	220.56
γ	0.02	0.012	1.9647	2.3276	1.7361	1.5052	1.8387	1.8219
S	0.998	0.998	0.00117	0.00338	0.00033	0.002	0.00079	0.00050
R^2	2.69	2.01	0.9998	0.9987	0.9999	0.9999	0.9993	0.9996
DW	2.69	2.01	1.8929	1.5166	1.51	1.2385	1.2722	0.6644
$T_s - T_0$			68.51	85.78	66.12	82.98	84.98	78.58
Уравнение (5)								
$C/\omega_0, (\text{рад/с})^{-1}$	9.97×10^{-9}	5.93×10^{-9}	1.72×10^{-8}	7.99×10^{-8}	8.53×10^{-8}	2.27×10^{-7}	7.23×10^{-7}	5.22×10^{-7}
$\Delta W, \text{кДж/моль}$	14.868	14.830	14.060	11.672	11.604	10.196	8.675	9.186
S	0.08	0.114	0.0315	0.0116	0.0205	0.0114	0.0291	0.006
DW	0.1109	0.59	0.219	0.294	0.323	0.2	2.119	0.150
Уравнение (6)								

Примечание. В интервале 257–510 К для ДВ параметры уравнения (4) равны: $S = 645.2 \times 10^{-5}$ с, $T_0 = 150.6$ К, $E = 4.603$ кДж/моль, $S = 0.022$, $DW = 2.49$, $R^2 = 0.998$.

Таблица 3. Параметры уравнений (3)–(5) для ДВ и МВ в различных температурных пределах в сравнении с данными из [16] и различными способами их нахождения

Уравнение	ΔT , К	$C_1 \times 10^7$, с ⁻¹	E_1 , кДж/моль	$C_2 \times 10^3$, с ⁻¹	E_2 , кДж/моль	S	DW	R^2
уравнения для ДВ								
(3)	257–510	0.118	28.958	2.527	9.789	0.026	2.07	0.997
(3*)	256.6–419.0	4.554	39.858	0.6343	14.688	1.2%		
(3**)	256.6–419.0	4.330	40.358	0.580	15.254	0.8%		
уравнения для МВ								
(3)	251–383.4	23.08	28.43	3.012	9.501	0.012	2.04	0.998
(3*)	251–383.4	6685.56	0.2143	1.57×10^{-5}	0.60618	0.012	2.04	0.998
(4*)	259–388	750.4	150.0	4.525	0.008			

Примечание. Для ДВ приведены параметры двухэкспоненциальной зависимости из [16] (3*) и результаты вычислений по нашей программе для того же массива данных (3**). Для МВ приведены данные, полученные по программе [19] (3*) и с использованием процедуры [25] (4*).

сти релаксации для функции (3) с наибольшим количеством точек относительно других функциональных представлений хорошо согласуются с данными [16].

Значение T_0 , полученное из функции для температурной зависимости скорости магнитной релаксации протонов чистой воды, равное 150 ± 1 К, также достаточно хорошо согласуется с данными [12]. Однако оно существенно больше значения 119 К, приведенного в [2], с которым достаточно хорошо согласуются значения D при различных температурах, полученные из результатов компьютерного моделирования. Как видно из табл. 1, расширение температурного предела на 100 К приводит лишь к незначительному уменьшению T_0 (не более 2%).

Если величина T_0 действительно подобна температуре Дебая, то с учетом ее связи с частотой ($T_D = \omega_D/k_B$), получаем периоды колебаний 0.32, 0.4 и 0.26 пс для температур 150, 119 и 185 К, которые не соответствуют ни одному из известных периодов молекулярных движений в воде. Это лишний раз подчеркивает специфичность структуры воды, которая отличается от структуры других жидкостей, а тем более твердых тел.

Параметры зависимости (5), так же как и (4), с увеличением температурных пределов меняются незначительно и хорошо согласуются с аналогичными значениями параметров температурной зависимости времени ориентационной корреляции молекулярных движений при атмосферном давлении, приведенными в [2]. Использование сглаженного функцией (3) массива данных привело к заметному уменьшению температуры T_s , которая стала ближе к приведенному в [2] значению 215 К для температурной зависимости D , полученному из результатов компьютерного моделирования.

Значение T_s для ДВ совпадает с температурой T_c , соответствующей “критической температуре возможного фазового перехода между метастабильной водой низкой (LDL) и высокой плотности (HDL), определенной из молекулярно-динамических экспериментов” [1]. Эту же температуру в [29] и других публикациях называют температурой динамического перехода (dynamical transition temperature).

Следует отметить, что полное совпадение параметров зависимостей (4) и (5), как впрочем, и (3), для различных динамических характеристик жидкой воды маловероятно, так как они зависят от разных форм молекулярных движений. Например, коэффициент самодиффузии D в большей степени контролируется трансляционными формами, время диэлектрической релаксации зависит от вращательных движений, а скорость магнитной релаксации протонов зависит от комбинации вкладов различных форм внутри- и межмолекулярных движений. Вклады от внутри- и межмолекулярного взаимодействия неодинаковы и отличаются на ~20% при комнатных температурах. Именно по этой причине полученное значение T_s для скорости релаксации меньше приведенного в [7] для коэффициентов самодиффузии. Этим же можно объяснить и различие значений T_0 для указанных параметров, приведенных в [12].

Можно предположить, что температурная зависимость $1/T_1$ в виде функции (3) обусловлена вкладами двух форм молекулярных движений. В то же время энергии E_1 и E_2 , приведенные в [16] и определенные только для межмолекулярного вклада, после вычитания внутримолекулярного, примерно совпадают со значениями суммарного воздействия на скорость релаксации, полученными непосредственно из эксперимента (с учетом

Таблица 4. Относительные изменения скорости протонной спин-решеточной релаксации в водных растворах основных солей МВ при концентрации 1 моль/л для различных температур по отношению к ДВ (%)

Соль	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
NaCl	9.91	9.78	9.63	9.48	9.34	9.19	9.04	8.88	8.73	8.59	8.43
MgCl ₂	62.59	64.93	66.41	67.87	69.29	70.52	71.84	73.36	75.11	77.16	79.74
MgSO ₄	113.28	121.82	130.42	134.4	139.82	144.81	149.58	154.33	159.11	164.23	169.75
CaCl ₂	25.1	28.21	30.37	32.65	34.82	36.36	38.13	39.97	42.00	44.24	46.93
KCl	-2.08	-1.61	-1.57	-1.47	-1.32	-1.12	-0.86	-0.36	0.38	1.38	2.77
NaHCO ₃	21.36	26.2	29.86	33.33	36.43	39.27	42.00	44.74	47.61	50.64	54.03
NaBr	-4.87	0.34	4.45	8.34	11.78	14.86	17.85	20.82	23.84	27.00	30.46

малого вклада от спин-вращательного взаимодействия при температурах <200°C). Температурные зависимости межмолекулярного и суммарного вкладов примерно параллельны не только для релаксации протонов и других ядер, но и для высоких давлений [21]. Аналогичные закономерности были получены нами для морской воды и водных растворов из ее состава.

Важной особенностью представленных данных является то, что соли морской воды заметно понижают величину E_1 , характеризующую низкотемпературный вклад в скорость магнитной релаксации и соответственно в интенсивность молекулярных движений из-за преобладания в области низких температур тетраэдрических конфигураций из молекул воды. В то же время соли оставляют практически неизменной энергию E_2 , соответствующую высокотемпературной области с более разрушенной сеткой водородных связей в структуре воды. Это нетрудно объяснить тем, что в результате образования гидратных оболочек вокруг ионов непрерывная сетка Н-связей претерпевает существенные изменения, и количество “льдоподобных образований” в структуре раствора уменьшается. Аналогичные изменения E_1 и E_2 происходят в чистой воде с ростом гидростатического давления [20]. Это обусловлено тем, что воздействие температуры, давления и солевых компонентов на структуру воды в большей мере относятся к молекулярным образованиям с более прочными Н-связями.

По этой же причине величина E_a для одноэкспоненциальной температурной зависимости скорости релаксации протонов, которая условно может характеризовать как “средние” значения высоты потенциальных барьеров для молекулярных переориентаций, в МВ меньше, чем в ДВ. Подобные закономерности изменения E_1 из уравнения (3) частично прослеживаются и для температурных зависимостей скорости релаксации в водных растворах полумолярной концентрации, приве-

денных в табл. 2, за исключением растворов KCl и NaHCO₃, для которых зависимость практически моноэкспоненциальна.

Важной особенностью полученных данных является то, что величина T_0 , определенная из температурных зависимостей скорости релаксации при атмосферном давлении, несущественно меняется под воздействием большинства солевых компонентов морской воды, являющейся умеренно концентрированным раствором с суммарной концентрацией солей ~0.5 моль/л (35 г солей в 1 кг МВ). А вот значение T_s заметно уменьшается на величину погрешности его определения в 0.5%. В то же время, если аппроксимировать температурную зависимость T_1 уравнениями (4) и (5) для раствора KCl, когда оба иона гидратированы отрицательно, то наблюдается более заметное уменьшение как T_0 , так и T_s .

Параметры T_0 и T_s для растворов хлорида натрия мало отличаются от соответствующих значений для ДВ, что может быть следствием приблизительной компенсации противоположных по знаку воздействий на структуру воды ионов натрия и хлора. А вот для растворов солей магния с противоионами разного знака гидратации (MgCl₂ и MgSO₄) изменение T_0 по величине имеет противоположные тенденции по сравнению с ДВ. Наибольшее различие между T_s и T_0 получено для растворов хлорида калия и солей магния, что соответствует разному воздействию на структуру воды ионов с разным знаком гидратации.

Параметр ΔW из уравнения (6) для всех исследованных растворов меньше, чем для ДВ. Наибольшее его изменение относительно чистой воды, как и энергии активации из уравнения Аррениуса получено для раствора MgSO₄. Однако полного соответствия ряду О.Я. Самойлова не наблюдается. По-видимому, свое отражение в изменении параметров указанных зависимостей дают и закономерности изменения влияния ионов при различных температурах с возможностью инвер-

сии знака гидратации отрицательно гидратированных ионов, ранее предсказанной Г.А. Крестовым. В то же время эти изменения могут быть связаны с увеличением скорости обмена молекул воды из гидратных оболочек и их окружением, что отмечалось в [26], и тем обстоятельством, что все ионы независимо от знака гидратации нарушают квазикристаллическую непрерывную сетку Н-связей, присущую структуре чистой воды.

Тенденции изменения воздействий различных ионов на структуру раствора наблюдаются в относительных изменениях скорости релаксации с повышением температуры для большинства исследованных растворов одномолярной концентрации (табл. 4) за исключением соли NaCl, для которой параметры зависимостей (4)–(6) оказались близкими к соответствующему значению для чистой воды, что может быть связано с частичной компенсацией разных по знаку воздействий ионов натрия и хлора на структуру воды при указанной концентрации.

Приведенные в табл. 1–3 данные показывают, что наименьшее среднеквадратическое отклонение и лучшая сходимости для температурных зависимостей T_1 получены с использованием аппроксимирующих функций (3)–(5). В то же время зависимости (3)–(5) при исследовании динамических свойств растворов электролитов могут быть взаимодополняющим методом исследования растворов малых и умеренных концентраций. Функция (3) с двумя слагаемыми для чистой воды учитывает структурную неоднородность воды. Для растворов с полумолярной концентрацией они могут быть представлены как функцией в виде суммы трех экспоненциальных слагаемых [25], которая учитывает модель структуры раствора по Френку–Вину и френкелевскую модель тепловых движений, так и функциями (4), (5). При увеличении концентрации растворов происходит постепенное уменьшение количества молекул воды, находящихся в зонах, не возмущенных влиянием ионов, поэтому изменения углов наклона графиков зависимостей логарифма скорости релаксации от обратной температуры, как и других динамических характеристик растворов, также уменьшается, что было показано ранее в [30]. В насыщенных растворах, структуру которых можно рассматривать как среду с полностью связанными ионами молекул воды, температурная зависимость скорости релаксации протонов практически моноэкспоненциальна.

Таким образом, представление температурных зависимостей скорости магнитной релаксации в водных растворах электролитов, включая морскую воду, функцией в виде суммы экспонент с количеством слагаемых, зависящих от концентрации, является более обоснованным, так как оно учитывает наличие в структуре чистой воды

молекулярных образований с Н-связями различной прочности и изменения в структуре раствора с ростом концентрации и соответствует френкелевской модели тепловых движений в воде и ее растворах.

В то же время использование других функциональных представлений для слабо и умеренно концентрированных растворов позволяет получить дополнительную информацию об изменениях в структуре раствора. Достоинство аппроксимации температурных зависимостей динамических свойств воды формулами (4) и (5) в том, что параметры этих зависимостей слабо зависят от температурных пределов, на которых они определены. Вклады от различных форм молекулярных движений разных параметров, характеризующих динамические свойства воды, могут быть основной причиной различий параметров их температурных зависимостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 8. С. 833.
2. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 6. С. 5.
3. Chen S.H., Teixeira J. // Adv. Chem. Phys. 1986. V. 5. P. 1.
4. Fontana M.P., Rosi B.J. // Mol. Liq. 1989. V. 41. P. 347.
5. Finney J.L. // Phil. Trans. R. Soc. (L.). B. 2004. V. 359. P. 1145.
6. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G. et al. // Ibid. A. 2005. V. 363. P. 509.
7. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C. / Под ред. Ф. Франкса. Киев.: Наукова думка, 1985. 387 с.
8. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев.: Наукова думка, 1991. 668 с.
9. Krynickiy K. // Physica. 1966. V. 32. № 1. P. 167.
10. Воронович А.Н., Лилич Л.С., Хрипун М.К. // Журн. теорет. и эксперим. химии. 1969. Т. 5. № 5. С. 714.
11. Воронович А.Н., Лилич А.С., Петухов С.В. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 198. № 4. С. 865.
12. Narsing D., Varshneya N.S. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. N. 3. P. 873.
13. Кисельник В.В., Малюк Н.Г., Торьяник А.И. и др. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 3. С. 298.
14. Pruppacher H.R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 1. P. 101.
15. O'Reilly D.E., Peterson E.M., Scheie C.E. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 23. № 1. P. 69.
16. Hindman J.C., Svirmickas A., Wood M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1517.
17. Hindman J.C., Svirmickas A. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 20. P. 2487.
18. Hindman J.C. // J. Chem. Phys. 1974. V. 78. № 11. P. 4488.

19. Мельниченко Н.А., Чижик В.И. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 76.
20. Lang E., Lüdemann H.-D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 2. P. 718.
21. Lang E., Lüdemann H.-D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V. 84. S. 462.
22. Lang E., Lüdemann H.-D. // Ibid. 1981. V. 85. S. 603.
23. Lüdemann H.-D. // Ibid. 1990. V. 94. S. 325.
24. Arnold M.R., Lüdemann H.-D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1581.
25. Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 3. С. 446.
26. Мельниченко Н.А. // Там же. 2006. Т. 82. № 3. С. 112.
27. Океанографические таблицы. Государственный океанографический институт. Л.: Гидрометеозидат. 1975. 477 с.
28. Мельниченко Н.А., Михайлов В.И., Чижик В.И. // Океанология. 1979. Т. 19. № 5. С. 811.
29. Danial R.M., Smith J.C., Ferrand M. et al. // Biophys J. 1998. V. 75. № 5. P. 2504.
30. Мельниченко Н.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1417.

УДК 547.979.733

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОЦИКЛА НА СОЛЬВАТАЦИЮ
НЕПЛОСКИХ ПОРФИРИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2009 г. Д. Б. Березин*, А. С. Семейкин*, М. Б. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: berezin@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

При анализе полученных калориметрических данных, а также рентгеноструктурных и флуоресцентных характеристик обнаружена линейная корреляция энтальпий растворения седлообразно неплоских порфиринов (H_2P) в различных растворителях с параметрами непланарности молекул в кристаллическом состоянии и в растворе. Сделан вывод, что такая зависимость объясняется снижением энергии кристаллической решетки седлообразно неплоских H_2P по сравнению с другими типами искажения, при этом нарушение плоской структуры макроциклов мало изменяет характер их сольватации органическими растворителями. Установлено, что кислотно-основное взаимодействие, сопровождающееся образованием Н-ассоциированных форм неплоских H_2P с координирующими растворителями, проявляется в снижении относительной сольватации их молекул на 5–10 кДж/моль. Выявлено ослабление экстраординарирующей способности неплоских цинк-порфиринов по сравнению с плоскими аналогами.

Структурные типы порфиринов (H_2P), обладающих неплоской структурой, в течение долгого времени остаются привлекательными для исследования роли конформационных состояний макроциклов и их динамики в осуществлении этими ароматическими соединениями биологических функций *in vivo* [1]. Термохимические исследования процессов растворения преимущественно плоских H_2P , не имеющих на периферии молекулы сольватно-активных функциональных групп, показали, что специфическая сольватация их внутрициклических $-N=$ и $-NH-$ центров сильно затруднена [2, 3]. Причиной такого затруднения является макроциклический эффект (МЦЭ) этих соединений, представляющий собой совокупность структурных и электронных изменений, происходящих при помещении атомов реакционного центра молекулы H_2P из немакроциклического в макроциклическое окружение [4–6]. МЦЭ включает структурную или нехимическую и π -электронную составляющую [6], каждая из которых претерпевает определенные несимбатные изменения в результате искажения плоской структуры H_2P . Структурная составляющая МЦЭ проявляется в экранировании координационного центра лиганда порфирина H_2P (N_4H_2) или его металлокомплексов MP (MN_4) макроциклическим окружением, т.е. входящими в макроцикл атомами и его π -электронным облаком [5]. Действие ее несколько ослабевает по мере нарушения плоской структуры молекулы H_2P (MP). При этом, как нами не-

давно установлено [7], состояние π -электронного компонента МЦЭ, характеризующегося степенью поляризации π -электронного облака, определяется характером искажения молекулы, т.е. типом ее неплоской конформации. Среди большого числа конформаций H_2P (MP) выделяют несколько наиболее типичных для симметрично замещенных молекул, в частности (рис. 1), седлообразную (saddle) и рифленую (ruffle) [1]. Установлено, что при формировании симметрич-

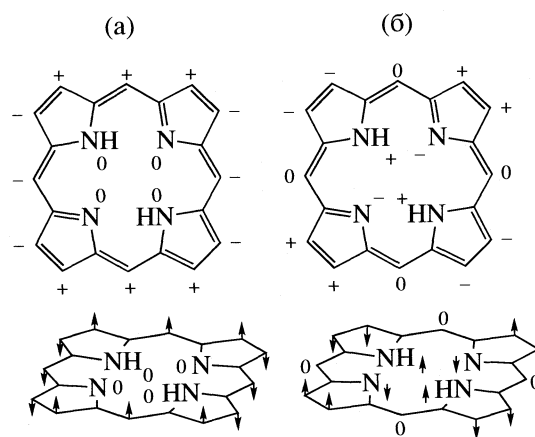
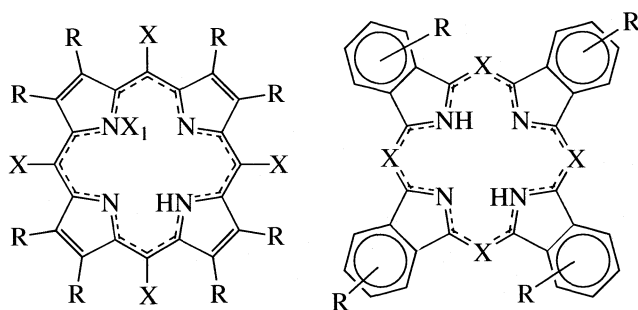


Рис. 1. Рифленая (а) и седлообразная (б) неплоские конформации лигандов-порфиринов (+, – и 0 означают расположение атомов над, под и в плоскости макроцикла соответственно) [1].

но замещенной молекулой седлообразной конформации возникает значительный дипольный момент, не наблюдающийся при других типах искажений, например, при рифленом [7, 8]. Таким образом, изменение типа неплоской конформации молекулы позволяет регулировать реакционную способность макроцикла.

Возвращаясь к сольватационным взаимодействиям порфиринов, например, соединений I–XII,



(I–VII, IX–XI)

(VIII, XII)

I. R = Et, X = X₁ = H; II. R = Et, X = H, X₁ = Me;
 III. R = X₁ = H, X = *iso*-Pr; IV. R = X₁ = H, X =
 = α -Naph; V. R = X₁ = H, X = Ph; VI. R = H,
 X₁ = Me, X = Ph; VII. R = H, X = X₁ = Ph; VIII.
 R = H, X = C-Ph; IX. R = Et, X = Ph, X₁ = H;
 X. R = Et, X = α -Thioph, X₁ = H; XI. R = X = Ph,
 X₁ = H; XII. R = *tert*-Bu, X = N,

можно констатировать, что в случае преимущественно плоских молекул их МЦЭ сольватации [9] достаточно сильно выражен. Особенно ослаблено взаимодействие электронодонорных растворителей с экранированными слабокислотными NH-центрами [2, 3]. Неизученным остается вопрос о влиянии дезэкранирования реакционных центров на изменение сольватационных характеристик при изменении жесткости макроциклов H₂P. До начала наших исследований [7, 10, 11] сольватация порфиринов с сильно неплоской структурой практически не изучалась.

В настоящей работе сформулированы общие закономерности изменения энергетики растворения в зависимости от строения неплоских N-(II, VI, VII), *мезо*-(III) и додека-(VIII–XI) замещенных H₂P, различающихся типом неплоской конформации, а также их плоских аналогов (I, IV–V, XII) и некоторых комплексов с цинком(II) (IIb, Vb, VIb, XIb) в органических растворителях – бензоле (C₆H₆), гексане (*n*-C₆H₁₄), хлороформе (CHCl₃), *n*-пропаноле (*n*-PrOH) и N,N-диметилформамиде (DMF). Особое внимание уделено сольватации додеказамещенных лигандов в силу специфики их макроциклического эффекта [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–XII, а также некоторые их цинковые комплексы синтезировали и очищали по известным методикам, описанным в работах [12–17]. Растворители марки “ч.д.а.” очищали и осушали согласно методике [18]. Исследуемые вещества высушивали в вакууме до постоянной массы, взвешивали и помещали в стеклянные калориметрические ампулы. Концентрацию H₂P в опыте варьировали от 0.90×10^{-4} до 4.75×10^{-4} моль/кг. Измерение тепловых эффектов растворения

($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$, кДж/моль)

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = \Delta H_{\text{cr}}^{\circ} + \Delta H_{\text{solv}}^{\circ}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{cr}}^{\circ}$ – стандартная энтальпия кристаллической решетки, а $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}$ – стандартная энтальпия сольватации вещества, проводили на прецизионном ампульном калориметре по известной методике [3, 7]. Зависимость энтальпии растворения $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ от концентрации растворенного вещества ($c_{\text{H}_2\text{P}}$) отсутствовала во всех случаях. Неизменность образцов в ходе опыта контролировали по ЭСП, которые регистрировали на приборах Specord M40 и Hitachi U2000. Для оценки относительной сольватации соединений использовалась величина энтальпии переноса $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$ исследуемого вещества из стандартного слабосольватирующего растворителя $\Delta H_{\text{diss(st)}}^{\circ}$ в исследуемый $\Delta H_{\text{diss(i)}}^{\circ}$

$$\Delta H_{\text{tr}}^{\circ} = \Delta H_{\text{diss(i)}}^{\circ} - \Delta H_{\text{diss(st)}}^{\circ}. \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Практически все изученные нами соединения, несмотря на то, что многие из них являются неплоскими, слабо (10^{-5} моль/кг и менее) и медленно растворяются в *n*-PrOH и гексане, что не позволило измерить их энтальпии растворения в этих растворителях. Поэтому измерения проводились в бензоле, как стандартном растворителе, а также протонодонорном CHCl₃ и электронодонорном DMF (таблица).

Основной вывод, следующий из рассмотрения данных таблицы, состоит в том, что даже существенное нарушение плоской структуры молекул H₂P не приводит к кардинальным изменениям в характере их сольватации органическими растворителями. Тем не менее, можно отметить ряд особенностей сольватации, характерных для представителей различных структурных групп плоских и неплоских порфиринов.

Выбор бензола в качестве стандартного растворителя является достаточно условным, по-

Стандартные изменения энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$) и переноса из бензола ($\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$, в скобках) порфиринов-лигандов и их цинковых комплексов (кДж/моль)

Соединение	C_6H_6	$CHCl_3$	DMF
$H_2T(tert\text{-}Bu)Pc$ (XII)	-9.1 ± 0.3^a	-10.2 ± 0.7 (-1.1)	-9.4 ± 0.6 (-0.3)
$H_2(\beta\text{-}Et)_8P$ (I)	39.8 ± 3.1	17.1 ± 3.0 (-22.7)	25.7 ± 0.9 (-14.1)
$H(N\text{-}Me)(\beta\text{-}Et)_8P$ (II) ^b	38.2 ± 2.1	22.7 ± 0.9 (-15.5)	25.8 ± 1.1 (-12.4)
$H_2T(iso\text{-}Pr)P$ (III)	34.4 ± 3.3	24.5 ± 0.4 (-9.9)	8.3 ± 0.4^B
$H_2T(\alpha\text{-}Naph)P$ (IV)	-10.8 ± 0.6	-21.2 ± 0.5 (-10.4)	-25.2 ± 0.2 (-14.4)
H_2TPP (V) ^a	20.7 ± 0.2	9.9 ± 0.2 (-10.8)	10.3 ± 0.2 (-10.4)
$H(N\text{-}Me)TPP$ (VI)	17.6 ± 0.7	1.7 ± 0.2 (-15.9)	9.2 ± 0.8 (-8.4)
$H(N\text{-}Ph)TPP$ (VII)	11.3 ± 0.5	-3.2 ± 0.5 (-14.5)	-4.0 ± 1.7 (-15.3)
H_2TPTBP (VIII)	-4.1 ± 1.9	-30.2 ± 1.7 (-26.1)	-36.7 ± 2.2 (-32.6)
$H_2(\beta\text{-}Et)_8TPP$ (IX)	-10.6 ± 0.7	-35.9 ± 1.1 (-25.3)	-11.2 ± 0.8 (-0.6)
$H_2(\beta\text{-}Et)_8T(\alpha\text{-}Thioph)P$ (X) ^Г	-15.4 ± 0.4	-31.5 ± 1.6 (-16.1)	-17.3 ± 1.5 (-1.9)
$H_2(\beta\text{-}Ph)_8TPP$ (XI)	17.2 ± 1.0^a	-52.5 ± 1.9 (-35.3) ^a	-23.9 ± 1.3 (-6.7) ^a
	-37.2 ± 2.4	-72.9 ± 1.5 (-35.7)	-42.9 ± 2.4 (-5.7)
$H_3(\beta\text{-}Ph)_8TPP^+$ (XIa)	-36.3 ± 1.2	-52.8 ± 1.9 (-16.5)	-104.2 ± 6 (-67.9)
$ZnTPP$ (Vb) ^a	22.9 ± 0.4	10.2 ± 0.6 (-12.7)	-21.8 ± 0.4 (-44.7)
$(AcO)Zn(N\text{-}Me)(\beta\text{-}Et)_8P$ (IIb) ^{b, д}	17.1 ± 0.4	2.1 ± 0.1 (-15.0)	-10.2 ± 1.1 (-27.3)
$(AcO)Zn(N\text{-}Me)TPP$ (VIb)	12.7 ± 1.0	-26.9 ± 1.0 (-36.7)	24.8 ± 0.1 (12.1)
$Zn(\beta\text{-}Ph)_8TPP$ (XIb) ^{b, д}	-18.7 ± 0.1	-13.0 ± 0.1 (6.7)	-82.4 ± 2.0 (-63.7)

^a – Литературные данные [2, 19, 20]; ^b – величины $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ ($\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$) для соед. II, IIb и XIb в *n*-PrOH равны 31.3 ± 1.3 (-6.9), 0 ± 0.5 (-17.1) и -23.4 ± 0.5 (-4.7) соответственно; ^B – оценочная величина; ^Г – $\alpha\text{-}Thioph$ – фрагмент молекулы тиафена (α -тиофенил); ^д – величины $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ ($\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$) для соединений IIb и XIb в C_6H_{12} равны 13.7 ± 0.5 (-3.4) и 13.0 ± 1.0 (31.7) соответственно.

скольку его молекулы, помимо универсальной сольватации, вступают в π - π -взаимодействие с ароматическим макроциклом и арильными заместителями, если последние входят в состав молекулы H_2P [3]. Оценочный вклад π - π -взаимодействий типа “бензол–фенил” в общую сольватацию молекул хорошо просматривается на примере энтальпий растворения цинковых комплексов *N*-метил- β -октаэтилпорфина [(AcO)Zn(N-Me)(β -Et)₈P, IIb] и додекафенилпорфина [Zn(β -Ph)₈TPP, XIb] в гексане и бензоле (таблица). Энтальпия переноса $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$ (2) соединения IIb, не содержащего фенильных фрагментов, из стандартного (C_6H_6) в исследуемый (C_6H_{14}) растворитель близка к нулю (-3.4 кДж/моль), тогда как в случае Zn(β -Ph)₈TPP эта величина сильно эндотермична (31.7 кДж/моль) в результате π - π -десольватации соединения XIb. По этой причине энтальпии растворения алкилзамещенных H_2P в бензоле, например, лиганда I, значительно эндотермичнее по сравнению с арил-производными (соединение V), а различие достигает 55–75 кДж/моль (как в случае соединения XI).

В энтальпиях растворения арилзамещенных H_2P , в частности, производных тетрафенилпорфина (V) в бензоле, хорошо просматривается эффект нарушения плоской структуры молекул, и, как результат, понижения энергии их кристаллической решетки. Так, экзотермичность процесса растворения в бензоле ($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$, кДж/моль) возрастает в ряду соединений (таблица): H_2TPP (V) < $H(N\text{-}Me)TPP$ (VI) < $H(N\text{-}Ph)TPP$ (VII) < H_2TPTBP (VIII) < $H_2(\beta\text{-}Et)_8TPP$ (IX) < $H_2(\beta\text{-}Ph)_8TPP$ (XI).

Все соединения в данном ряду, кроме XI, являются производными тетрафенилпорфина V, т.е. имеют по четыре *мезо*-фенильных фрагмента, поэтому степень их π - π -взаимодействия с растворителем можно считать одинаковой. При этом с увеличением размера молекулы растворенного вещества, ее молярного объема, а также с ростом конформационной подвижности H_2P увеличиваются затраты энергии на создание полости в структуре растворителя. Тем не менее, как видно из данных таблицы, этот эндо-вклад у сильно неплоских соединений не проявляется, перекрываясь экзо-составляющей энтальпии растворения,

возникающей за счет снижения энергии кристаллической решетки и π - π -сольватации.

В этом же ряду, согласно рентгеноструктурным, квантово-химическим и флуоресцентным данным [1, 7, 21, 22], усиливается неплоская структура соединений. Так, при переходе от практически плоского соединения I к сильно неплоскому порфируину XI величины усредненного отклонения β -углеродных атомов макроцикла от исходной плоскости (ΔC_β , метод РСА) возрастают от 0.1 до 1.3 Å, а значения Стоксова сдвига Q_1 -полос спектра флуоресценции относительно спектра поглощения ($\Delta\nu_1$, метод электронной спектроскопии) – от 25 до 1000 см^{-1} . Нами впервые установлены линейные корреляции ($R^2 = 0.93\text{--}0.94$)

энтальпии растворения неплоских H_2P ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ$) в среде неполярного растворителя с параметрами ΔC_β и $\Delta\nu_1$, характеризующими степень непланарности H_2P в твердой фазе и растворе соответственно. Согласно этим корреляциям, величины $\Delta H_{\text{diss}}^\circ$ для практически плоских $\text{H}_2(\beta\text{-Et})_8\text{P}$ (I) и $\text{H}(\text{N-Me})(\beta\text{-Et})_8\text{P}$ (II) несколько завышены, а для $\text{H}_2(\beta\text{-Ph})_8\text{TPP}$ (XI), несущего на периферии молекулы двенадцать фенильных фрагментов, напротив, занижены за счет отсутствия или, наоборот, слишком высокого экзо-вклада от π - π -взаимодействия макроциклов с бензолом.

Следует отметить, что все перечисленные неплоские соединения (VI, VIII, IX и XI) характеризуются седлообразной структурой. Тетра-*мезо-изо*-пропилпорфин [$\text{H}_2\text{T}(\text{iso-Pr})\text{P}$, III], единственный из изученных неплоских лигандов, находящийся в рифленной конформации [1, 11, 14], имеет сильно положительное значение энтальпии растворения в среде бензола (таблица). По-видимому, это объясняется спецификой строения рифленной конформации (рис. 1), возникновение которой слабо деформирует кристаллическую решетку соединений.

Энтальпия растворения H_2P в бензоле не может быть универсальной характеристикой непланарности этих соединений. Например, в ряде случаев введение объемистых заместителей в молекулу порфирина может практически не сказываться на планарности макроцикла, однако при этом сильно дестабилизировать его кристаллическую решетку. Именно такой случай наблюдается у слабо рифленного тетра(α -нафтил)порфина [$\text{H}_2\text{T}(\alpha\text{-Naph})\text{P}$, IV], энтальпия растворения которого в бензоле возрастает до -10.8 кДж/моль (таблица). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае жесткого макроцикла тетра-*трет*-бутилфталоцианина [$\text{H}_2\text{T}(\text{tert-Bu})\text{Pc}$, XII], замещенного четырьмя объемистыми *трет*-бутильными группами ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ = -9.1$ кДж/моль, растворитель – C_6H_6). Ранее было обнаружено,

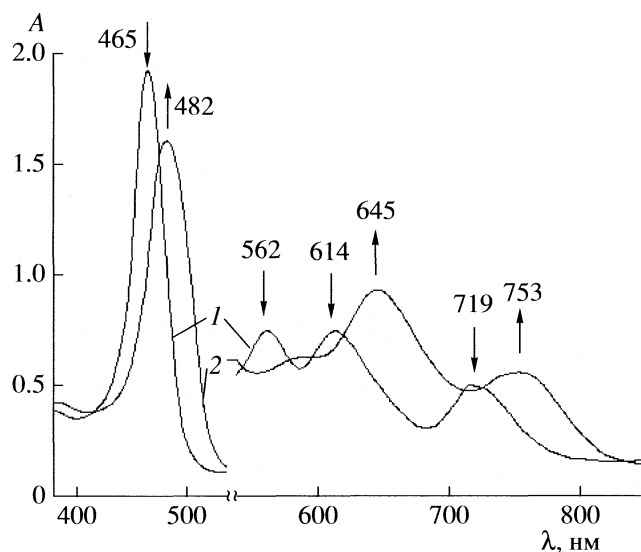
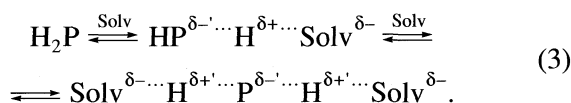


Рис. 2. Изменение ЭСР при образовании Н-ассоциированной формы $[\text{Solv}\cdots\text{H}\cdots\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{Solv}]$ соединения XI при замене растворителя C_6H_6 (I) на DMSO (2).

что введение восьми *трет*-бутильных групп в 3,5-положения фенильных колец молекулы H_2TPP (V) понижает энтальпию растворения молекулы в бензоле почти на 40 кДж/моль [23].

Наибольший интерес представляет вопрос о характере специфической сольватации координационного центра неплоских порфиринов растворителями донорно-акцепторной природы, поскольку его решение может дать информацию о состоянии π -электронного компонента макроциклического эффекта у H_2P с неплоской структурой различного типа. Данные таблицы позволяют сделать заключение о том, что неплоские порфирины, в силу конформационной подвижности, несколько более чувствительны к донорно-акцепторной природе растворителя, с учетом специфики неплоской конформации, в которой они находятся. Например, седлообразно неплоские додеказамещенные лиганды VIII–XI характеризуются отрицательными величинами $\Delta H_{\text{diss}}^\circ$ в CHCl_3 и DMF. Энтальпии их переноса $\Delta H_{\text{tr}}^\circ$ в слабо протонодонорный хлороформ, как правило, возрастают пропорционально основности соединений, увеличивающейся с ростом непланарности молекул [6].

Специфика взаимодействия большинства додеказамещенных H_2P с электронодонорными растворителями состоит в том, что они вступают в процессы неполной передачи NH-протонов на молекулы растворителя с образованием спектрально фиксируемых (рис. 2) Н-ассоциатов (КПП) характерного строения [24, 25]



Несмотря на то, что обычно кислотно-основные взаимодействия характеризуются значительным *экзо*-эффектом [6], в нашем случае образование Н-ассоциатов с соединениями IX–XI проявляется не в понижении, а наоборот, в увеличении энтальпий переноса в электронодонорный DMF на 5–10 кДж/моль. По-видимому, в случае описываемого незавершенного кислотно-основного взаимодействия (3) энергия частичного протонирования основного центра молекулы электронодонорного растворителя не перекрывает затрат на протонизацию NH-связи и вывод NH-протона из плоскости макроцикла H_2P . Поэтому для соединений, образующих Н-ассоциаты с электронодонорными растворителями (IX–XI), величины относительной сольватации DMF ($\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$) практически нулевые. Напротив, тетрафенилтетрабензопорфин (H_2TRTPR , VIII), лиганд с умеренной химической активностью NH-связей, несклонный к образованию КПП с DMF, демонстрирует высокое значение энтальпии сольватации этим растворителем (таблица).

Энтальпии растворения додекафенилпорфина (XI) в органических растворителях, полученные нами, не совпадают с величинами, измеренными в работе [20], что вызвано высокой чувствительностью этого макроцикла даже к самым незначительным колебаниям pH среды. Достаточно сказать, что соединение XI является настолько сильным основанием, что может на воздухе самопроизвольно протонироваться до монокациона следями CO_2 и воды. Однако энтальпии переноса соединения XI, в пределах указанной погрешности эксперимента, обнаруживают очень хорошее согласие (–5.7 против –6.7 кДж/моль в DMF и –35.7 против –35.3 кДж/моль в CHCl_3). Монокацион XIa (таблица) характеризуется резким снижением энтальпий переноса в протонодонорный CHCl_3 и ростом экзотермичности переноса в DMF, вызванным депротонированием ионной формы макроцикла в этих условиях. Высокая основность соединения XI подтверждается также тем, что дикацион $\text{H}_4(\beta\text{-Ph})_8\text{TRP}^{2+}$ образуется уже в 0.1% растворе НОAc в бензоле [26], тогда как равновесие образования $\text{H}_4\text{TRP}^{2+}$ из сравнительно плоского лиганда V не смещено вправо даже в среде ледяной уксусной кислоты [7].

Порфирины рифленой структуры III–IV, независимо от степени их непланарности, ведут себя аналогично другим H_2P , показывая стабильно низкие переносы как в протонодонорный, так и в электронодонорный растворители (таблица). Нами установлено, что неплоские рифленые H_2P не

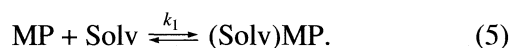
вступают во взаимодействие в электронодонорных средах с образованием Н-ассоциатов (3) [7, 25], что, по-видимому, связано со строением рифленой конформации, NH-группировки в которой расположены в плоскости макроцикла (рис. 1) и по-прежнему сильно экранированы структурной составляющей макроциклического эффекта. Более того, неплоские рифленые порфирины являются, в основном, деполаризованными ($\mu \approx 0$ D), что также препятствует образованию ими Н-ассоциатов [7].

Другой тип экранирования координационного центра наблюдается в случае N-замещенных аналогов порфиринов (соединения II, VI и VII) [13]. Здесь специфическое взаимодействие растворителя возможно лишь по одному из направлений оси z, поскольку второе эффективно защищено N-заместителем, что находит отражение в величинах энтальпий растворения и в общем ослаблении сольватации соединений (таблица) [10]. Максимальное экранирование центров специфической сольватации МЦЭ наблюдается у жесткого фталоцианина XII, энтальпии переноса которого как в электронодонорные, так и в электроноакцепторные растворители имеют практически нулевые значения (таблица).

Анализ энтальпий переноса комплексов порфиринов ($\Delta H_{\text{tr}(\text{MP})}^{\circ}$) и их лигандов ($\Delta H_{\text{tr}(\text{H}_2\text{P})}^{\circ}$) из стандартного слабосольватирующего в координирующий растворитель

$$\Delta H_{\text{ex}}^{\circ} = \Delta H_{\text{tr}(\text{MP})}^{\circ} - \Delta H_{\text{tr}(\text{H}_2\text{P})}^{\circ} \quad (4)$$

позволяет оценить способность атома металла в комплексе к экстраординации электронодонорной молекулы Solv



Расчет энтальпий по формуле (4) показывает, что экстраординация молекулы DMF цинк-металлопорфирином ослабляется в ряду соединений Vb (–34.3 кДж/моль) > Ib (–14.9 кДж/моль) > Ib (–3.7 кДж/моль) при переходе от комплексов порфиринов к их N-замещенным аналогам. Координационный центр последних эффективно экранирован N-заместителем с одной стороны плоскости макроцикла, и ковалентно-связанным анионом – с другой, поэтому соединения Ib и VIb практически не вступают в процессы дополнительной координации. Ослабление сольватохромного эффекта N-замещенных комплексов цинка (рис. 3а) по сравнению с их незамещенными аналогами, например, ZnTRP (Vb), подтверждает вышесказанное. Так, смещение Q_1 -полосы в электронном спектре поглощения (ЭСП) соединения Ib в зависимости от природы координирующего растворителя составляет только 5–7 нм, а комплекса VIb – 1–4 нм в сравнении со смещением в пределах 7–

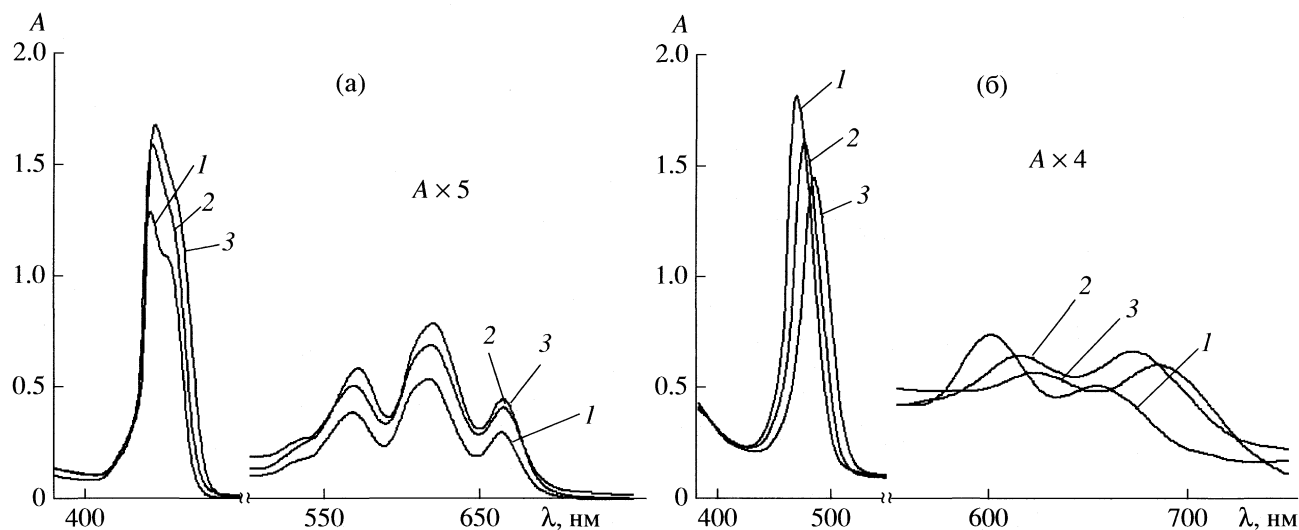


Рис. 3. Зависимость ЭСП комплексов (AcO)Zn(N-Me)TPP (VIb) (а) и Zn(β-Ph)₈TPP (XIb) (б) от природы растворителя: 1 – C₆H₆, 2 – Me₂CO, 3 – DMF; c_{MP} = 2.23 × 10⁻⁵ моль/л.

17 нм для ZnTPP (Vb). ЭСП комплексов додеказамещенных соединений, например, XIb (рис. 3б) характеризуется батохромным смещением Q- и B-полос с ростом координирующей способности растворителя в ряду C₆H₆ (DN = 0.1) < ацетон (DN = 17.0) < DMF (DN = 26.6), при этом величина ΔQ₁ составляет 17–35 нм.

Несмотря на то, что расчет также показывает существенный рост энтальпий аксиального связывания DMF при переходе от ZnTPP Vb к Zn(β-Ph)₈TPP XIb (≈25 кДж/моль), следует отметить, что применимость уравнения (4) для расчета ΔH_{ex}^o ограничена лишь такими МР, лиганды которых не участвуют в сильном специфическом взаимодействии с координирующими растворителями (DMF). Поскольку седлообразно неплоский H₂(β-Ph)₈TPP (XI), напротив, относится к NH-активным лигандам [25], использование величины ΔH_{ex}^o, рассчитанной для его комплексов, неправомерно. Действительно, согласно полученным константам устойчивости экстракомплексов [27] додеказамещение, как правило, понижает способность комплекса цинка к аксиальной координации примерно в 10 раз. Например, константа равновесия экстраординации (5) молекулой додеказамещенного комплекса Zn(β-Et)₈TPP (IXb) N-метилимидазола в среде C₆H₆ составляет 24 ± 5 по сравнению с 223 ± 5 для ZnTPP (Vb) [27].

Таким образом, анализ энтальпийных характеристик процесса растворения порфиринов с неплоской структурой и их комплексов с цинком (II) позволяет выделить вклады структурной и π-электронной составляющих макроциклического эффекта в изменение реакционной способности

соединений в процессах сольватации и экстракомплексобразования.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Стужину П.А. (ИГХТУ) за предоставление приборного времени (Hitachi U-2000), а также Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96327) и Фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Senge M.O.* // Chem. Commun. 2006. P. 243.
2. *Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 137.
3. *Вьюгин А.И., Антина Е.В., Березин М.Б.* // Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. С. 208.
4. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д.* Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985. 356 с.
5. *Березин Б.Д.* // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопана. М.: Наука, 1987. С. 182.
6. *Ломова Т.Н., Березин Д.Б.* // Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. С. 326.
7. *Березин Д.Б.* Макроциклический эффект и реакционная способность порфиринов различного строения: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2007. 36 с.
8. *Sazanovich I.V., Van Hoek A., Panarin A.Yu. et al.* // J. Porph. Phthaloc. 2005. V. 9. № 1. P. 59.

9. Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2245.
10. Березин Д.Б. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. В. 3. С. 506.
11. Березин Д.Б. // Там же. 2005. Т. 75. В. 5. С. 807.
12. Койфман О.И., Семейкин А.С., Березин Б.Д. // Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. С. 205.
13. Lavalley D.K. The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins. N.Y.: VCH Publishers. 1987. 313 p.
14. Veyrat M., Ramasseul R., Turowska-Tyrk I. et al. // Inorg. Chem. V. 38. № 8. P. 1772.
15. Ichimura K., Sakuragi M., Morii H. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 176. P. 31.
16. Ono N., Miyagarva H., Ueta T. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1998. P. 1595.
17. Михаленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 12. С. 2735.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга и С.И. Каппель. М.: Мир, 1976. 542 с.
19. Антина Е.В., Вьюгин А.И., Чернышов Д.В., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2821.
20. Березин М.Б., Павлычева Н.А., Семейкин А.С. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 2. С. 278.
21. Чирвоный В.С. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Минск: ИМАФ НАН Беларуси, 2005. 38 с.
22. Ghosh A. // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. N.Y.: Acad. Press, 2000. V. 7. P. 1.
23. Баланицева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1633.
24. Петров О.А. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.
25. Березин Д.Б. // Там же. 2007. Т. 33. № 6. С. 476.
26. Кузьмин Д.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2002. 16 с.
27. Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Гусева Л.Ж., Голубчиков О.А. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 4. С. 635.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.123.8, 541.183.12

СВОЙСТВА ВОДЫ В РАСТВОРАХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Н. Б. Ферাপонтов, М. Г. Токмачев, А. Н. Гагарин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2008 г.

Проведено сравнение свойств воды в растворах гидрофильных полимеров с аналогичными ее свойствами в растворах их мономерных аналогов. Известно, что свойства полярных групп, привитых к полимерным молекулам, остаются прежними, поэтому, путем сравнения при одинаковых условиях свойств воды в растворах полимеров и соответствующих им мономеров, получена информация о влиянии полимерных связей на свойства воды в растворе полимера. На этом основании проанализировано влияние полимерной цепи и объемной полимерной сетки на активность воды и концентрацию в растворах полимеров.

При взаимодействии гидрофильных полимеров с водой они сначала набухают, а потом, в большинстве случаев, растворяются, образуя раствор. Однако довольно часто растворение останавливается на стадии набухания. Обычно это происходит из-за наличия связей (сшивок) между полимерными молекулами. Эти связи ограничивают расстояние между полимерными цепями и тем самым препятствуют растворению. Природа связей может быть различной. Это могут быть как водородные связи, например, в случае с поливиниловым спиртом (ПВС) [1], так и ковалентные, которыми сшиты полимеры в ионообменных смолах и мембранах [2]. При повышении температуры водородные связи рвутся, и полимер растворяется. Ковалентные связи выдерживают влияние температуры. Полимеры, сшитые таким образом, не растворяются ни при каких условиях.

Находясь в атмосфере водяного пара все гидрофильные полимеры сорбируют воду, однако полного растворения в этом случае не происходит. Количество сорбированной воды (при постоянных температуре и давлении) зависит от природы полимера и от относительного давления пара и описывается изотермами сорбции. Как показано в работах [3, 4], сорбция воды сшитыми полиэлектролитами сопровождается появлением в них электропроводности. Так как ни сухой полимер, ни вода проводниками тока не являются, то появление электропроводности может быть связано только с диссоциацией полярных групп полимера. Возникновение электропроводности говорит и о том, что сорбция воды полимером сопровождается образованием одного общего объема, т.е. набухший в паре полимер обладает всеми необходимыми свойствами раствора, поэтому далее в работе будем называть его раство-

ром полимера (РП). Именно об этом состоянии полимера и пойдет речь в работе.

Известно, что при помещении в воду линейные (несшитые) полимеры полностью растворяются, а у сшитых полимеров увеличивается степень набухания. Однако, как показано в работах [5–7], увеличение степени набухания сшитого полимера не связано с изменением концентрации РП. Оно происходит в результате образования в полимере новой фазы – фазы воды или, (в общем случае), фазы внешнего раствора. Концентрация фазы РП при этом остается неизменной.

В работах [8, 9] показано, что свойства полярных групп полимеров практически не отличаются от свойств таких же групп в соответствующих низкомолекулярных соединениях (НМС). Следовательно, сопоставление данных о равновесии в системах: раствор НМС – пар и РП – пар позволит установить вклад влияния полимерной цепи и объемной полимерной сетки на количество и активность воды в РП.

Из условий межфазового равновесия следует, что если давление пара над двумя разными растворами одинаково, то одинаковы и активности воды в этих растворах. На этом основании можно предположить, что при заданном давлении пара активность воды и ее концентрация будут одинаковыми в растворе полимера и в растворе его мономерного аналога. Однако простое сравнение этих величин свидетельствует о том, что они заметно различаются.

Причина такого различия проанализирована в работе [10]. В ней сделано предположение о том, что сшитые полимерные цепи оказывают на воду, находящуюся между этими цепями, действие, аналогичное действию стенок капилляра. В этом случае на нее кроме атмосферного, оказывает

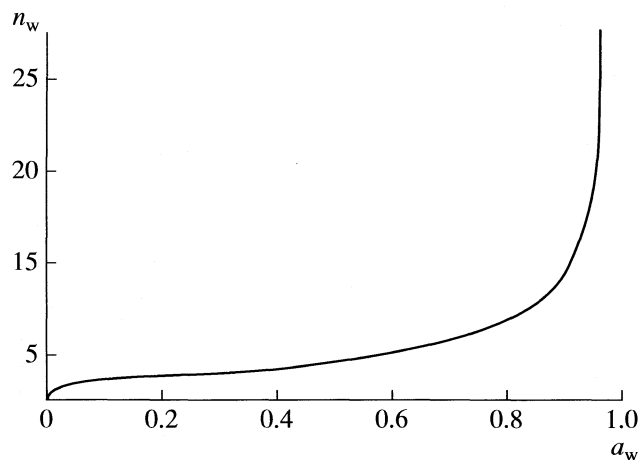


Рис. 1. Зависимость удельного количества воды (моль H_2O /моль НМС) от активности воды в растворах НМС.

влияние и капиллярное давление. Показано, что если радиус капилляра постоянен, то активность воды в фазе РП связана с относительным давлением пара над РП константой распределения воды K_d .

Так как на степень набухания полимера оказывает влияние количество сшивающего агента, то влиянию сшивки на K_d уделено особое внимание. Установлено [11], что для полиэлектролитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ), величина константы зависит от количества ДВБ в полимере. Однако дальнейшие исследования набухаемости полимеров привели к заключению, что количество сшивающего агента не всегда влияет на величину константы распределения воды.

В данной работе различия в свойствах воды в растворах полимера и мономера объясняются влиянием природы полимерной молекулы. Точнее, влиянием того, что в полимерной цепи расстояния между полярными группами фиксированы, а это означает, что при контакте с чистой водой для любого полимера существует предельная минимальная концентрация РП, которая не изменяется при увеличении количества воды.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из анализа справочных данных, приведенных в работах [12–14], следует, что зависимость количества воды (n_w) от ее активности (a_w) (или от относительного давления пара p/p_0) в растворах НМС: $n_w = f(a_w)$ носит достаточно общий характер и имеет S-образную форму (рис. 1).

В результате проведенного анализа установлено, что уравнение, описывающее зависимость

удельного количества воды в растворе от ее активности, имеет вид:

$$n_w = G(a_w)F(a_w), \quad (1)$$

где F и G – некоторые функции, описывающие асимптотику поведения величины n_w при $a_w \rightarrow 0$ и при $a_w \rightarrow 1$ соответственно.

Физический смысл уравнения (1) заключается в том, что в зависимости от количества воды, различаются механизмы взаимодействия воды с растворимым веществом. Известно, что молекулы воды, первыми вступающие во взаимодействие с этим веществом, связываются с ним значительно прочнее и более ориентированно, чем последующие. В результате энергия связи и ориентация ближайших молекул заметно отличаются от энергии связи и ориентации остальных молекул. Количество “первых” молекул зависит от природы растворимого вещества и обычно не превышает нескольких молекул H_2O на молекулу НМС. Последующие молекулы воды взаимодействуют с НМС по другому механизму. Они ориентируются по схеме диполь-дипольного взаимодействия вокруг уже гидратированного диполя НМС. Эти различия и являются причиной того, что зависимость количества воды от относительного давления пара имеет S-образную форму. Для описания такого поведения воды уравнение (1) записывается в форме:

$$n_w = \alpha(a_w)^\beta [\text{tg}(a_w\pi/2)]^\gamma, \quad (2)$$

где α , β и γ – некоторые коэффициенты, подбираемые эмпирическим путем на основании справочных данных о свойствах раствора мономера. Уравнение (2) достаточно хорошо описывает кривые, иллюстрирующие влияние активности воды на концентрацию растворов таких НМС как этанол, этилбензолсульфокислота и ее соли, хлорид тетраметиламмония, которые являются номерными аналогами исследованных в работе полимеров.

Влияние полимерной цепи на свойства воды в РП можно определить, если при одинаковых внешних условиях сравнить удельные количества и активности воды в РП и растворе соответствующего НМС. Так как свойства полярных групп полимера не отличаются от свойств соответствующего мономера, то при одинаковых внешних условиях должны быть одинаковы равновесные активности и концентрации компонентов в растворах полимера и мономера. Однако, как известно, концентрация РП в этих условиях всегда выше, чем концентрация раствора мономера; т.е. влияние полимерной цепи очевидно.

Так как при равновесии химические потенциалы воды в этих растворах равны, а активности воды связаны константой распределения воды K_d :

$$K_d = \bar{a}_w/a_w, \quad (3)$$

где \bar{a}_w и a_w – активности воды в фазах РП и раствора НМС соответственно, то полученная константа распределения воды является величиной, показывающей, как изменяется активность воды в РП под действием влияния на нее полимерных связей. Благодаря им существует предельная минимальная концентрация РП, которая остается постоянной при добавлении любого количества воды. Она связана с тем, что в полимерной молекуле расстояние между полярными группами фиксировано. Это расстояние зависит от природы полимера и определяет минимальную концентрацию РП.

Конечно, можно рассматривать концентрацию раствора полимера как концентрацию полимерных цепей. Известно, что при растворении линейного полимера возможно получение раствора любой концентрации, однако, как следует из результатов, полученных спектральными, калориметрическими и другими методами [15], в полимерах, набухших в воде, часть воды имеет активность, равную единице, т.е. обладает активностью чистой воды. На этом основании воду в полимерах принято делить на “свободную” и “связанную”. “Связанную” воду относят к фазе РП и таким образом показывают, что в полимере, набухшем в воде, присутствуют одновременно два типа воды, а это значит, что способ определения концентрации полимера как концентрации полимерных цепей не является корректным. Раствор полимерных цепей – это двухфазная система, состоящая, в простейшем случае, из РП и воды. Если концентрация полимерных цепей достаточно велика, то такую смесь называют гелем.

С учетом изложенного, влияние полимерной цепи на активность и количество воды в РП должно отражаться на кривой, описывающей связь концентрации воды в полимере с давлением водяного пара над ним (т.е. изотерме сорбции воды полимером). Эта кривая, с одной стороны, должна быть подобна кривой для соответствующего мономера, а с другой стороны, должна отличаться от нее потому, что раствор полимера имеет конкретную минимальную концентрацию при активности воды, равной единице.

Существуют два возможных варианта поведения такой кривой.

Первый подразумевает, что полимерный каркас не влияет на свойства полярных групп полимера до тех пор, пока не будет предельно растянут. Тогда на начальном участке кривые для мономера и полимера совпадают, и это совпадение тянется от нуля до какой-то конкретной вели-

чины давления пара. Затем кривая для полимера идет параллельно оси абсцисс до значения $a_w = 1$.

Второй вариант предполагает, что полимерная цепь оказывает влияние на свойства воды при любых значениях a_w . В этом случае зависимость для полимера должна быть связана с зависимостью для мономера определенным коэффициентом, который, кроме всего прочего, даст конкретное значение величины n_w при a_w , равной единице. Как известно, на практике реализуется второй вариант.

Экспериментальную изотерму сорбции воды полимером и зависимость активности воды от концентрации раствора соответствующего мономера можно описать уравнением вида (2) с одинаковым набором коэффициентов α , β и γ , если учесть в нем влияние полимерной цепи. Например, введя в него константу распределения воды в качестве дополнительного коэффициента:

$$n_w = \alpha(K_d a_w)^\beta [\text{tg}(K_d a_w \pi/2)]^\gamma. \quad (4)$$

Меняя значения K_d в (4), можно добиться совпадения “теоретической” изотермы сорбции воды с экспериментальной и, таким образом, определить величину K_d для конкретного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки соответствия теоретических изотерм, вычисленных по уравнению (4), экспериментальным изотермам сорбции и десорбции воды проведена серия экспериментов изопиестическим методом [16] и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [15, 17]. Этими методами при атмосферном давлении и температуре 298 К получены изотермы сорбции (десорбции) воды для ряда полимеров.

Расчет и построение теоретических изотерм сорбции воды при разных значениях величины K_d проведены на основании литературных данных о зависимости удельного количества воды от ее активности в растворах соответствующих мономеров. Для поливинилового спирта (ПВС) в качестве мономерного аналога выбран этанол, для сильнокислотных катионитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ) – этилбензолсульфокислота и ее соли, для хлоридной формы сильноосновных анионитов на такой же основе (стирол с дивинилбензолом) – хлорид тетраметиламмония.

На первом этапе исследована набухаемость в атмосфере водяного пара сшитого ПВС. Сшитый ПВС получали сшиванием линейного ПВС эпихлоргидрином по методике, приведенной в [18]. По ней синтезированы два полимера: ПВС-10 и ПВС-20 (10 и 20 мас. % эпихлоргидрина в исходной смеси при сшивании). Изотермы сорбции воды для ПВС-10 и ПВС-20 получены изопиестиче-

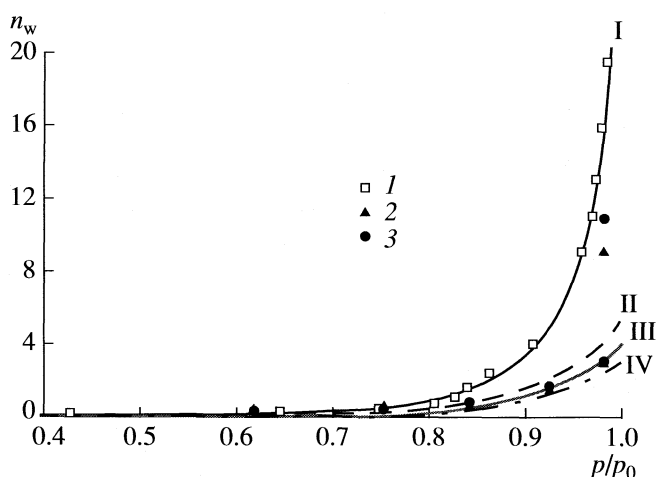


Рис. 2. Определение константы распределения воды K_d для ПВС. Линии – аппроксимации по уравнению (4) при различных значениях K_d ; точки: 1 (C_2H_5OH) – определены по данным [14 стр. 350], 2 и 3 – значения изотерм сорбции воды для ПВС-10 и ПВС-20 по изопиестическим экспериментам соответственно; $K_d = 1$ (I), 0.93 (II), 0.91 (III), 0.89 (IV).

ским методом. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, ни способ получения изотерм (сорбция или десорбция воды), ни количество сшивающего агента не влияют на удельную сорбцию воды данным полимером. Для всех перечисленных случаев получена одна общая кривая, что говорит о том, что на сорбцию воды из пара данным полимером влияет только величина относительного давления пара.

Подставляя в уравнение (2) справочные данные об активности воды в растворах этанола [14, стр. 350], находили коэффициенты α , β и γ . Полученные таким образом значения коэффициентов оказались соответственно равны: $\alpha = 3.33$, $\beta = 8.51$ и $\gamma = 0.51$. Затем, используя эти значения, строили кривую для раствора мономера (рис. 2).

Подстановкой в (4) разных значений величин K_d установлено, что экспериментально полученной изотерме соответствует теоретическая изотерма при $K_d = 0.91$.

Таблица 1. Значения коэффициентов в уравнении (2) для растворов этилбензолсульфокислоты и ее солей, хлорида тетраметиламмония и этилового спирта

Коэффициент	$EtPhSO_3H$	$EtPhSO_3Li$	$EtPhSO_3K$	$C(CH_3)_4Cl$	C_2H_5OH
α	2.47	1.75	0.37	2.32	3.33
β	-0.51	-0.85	-1.51	-0.88	8.51
γ	0.90	1.09	1.50	1.02	0.51

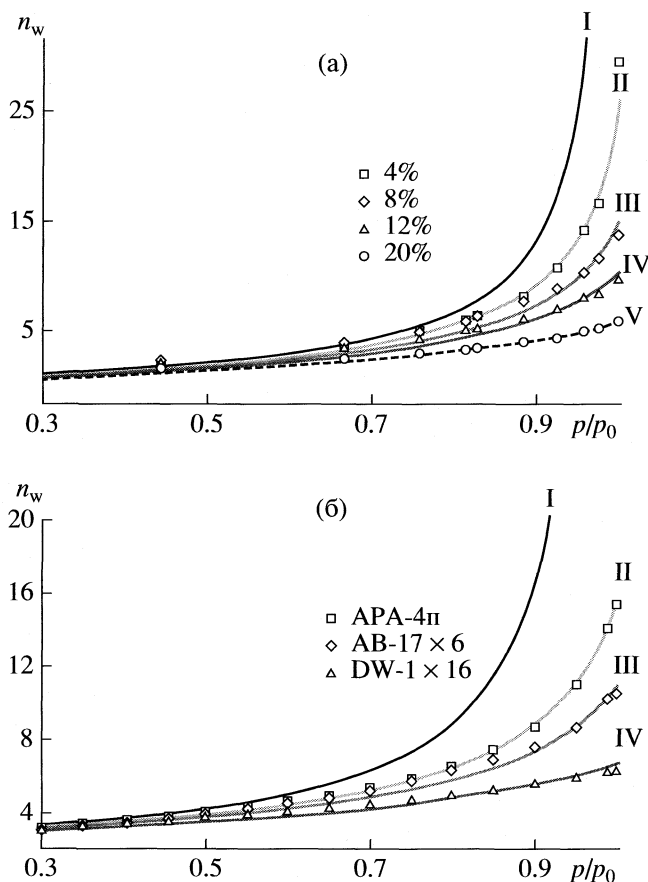


Рис. 3. Определение констант распределения воды K_d для полистиролсульфокислоты (а) и полистиролтриметиламмоний хлорида (б) с разной степенью сшивки. Линии – аппроксимации по уравнению (4) при различных значениях $K_d = 1$ (I), 0.95 (II), 0.91 (III), 0.87 (IV), 0.77 (V) – а; $K_d = 1$ (I), 0.89 (II), 0.84 (III), 0.72 (IV) – б; точки – изотермы сорбции воды по данным работы [19] (а) и определенные методом ДДП (б).

Нами исследована сорбция воды из пара электролитами на основе полистирола, сшитого ДВБ с разной сшивкой и с разным типом полярных групп. Полученные изотермы представлены на рис. 3. Хорошо видно, что на удельную сорбцию воды в этом случае влияет как количество ДВБ в полимере, так и тип полярной группы в ионите. Вычисленные для этих изотерм величины коэффициентов и констант приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Влияние количества ДВБ и ионной формы ионита на величину константы распределения воды

Сшивка, %	RPhSO ₃ H	RPhSO ₃ Li	RPhSO ₃ K	RC(CH ₃) ₃ Cl	ПВС
4	0.95 ± 0.01	0.96 ± 0.01	–	0.89 ± 0.01	–
8	0.91 ± 0.01	0.90 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.84 ± 0.01	–
10	–	–	–	–	0.95 ± 0.01
12	0.87 ± 0.01	–	–	–	–
16	–	–	–	0.72 ± 0.01	–
20	0.77 ± 0.02	0.79 ± 0.02	–	–	0.95 ± 0.01

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что во всех исследованных случаях существует связь между зависимостью $n_w = f(a_w)$ в растворе мономера и изотермой сорбции воды соответствующим полимером. Эта связь описывается константой распределения воды K_d и прослеживается во всем интервале исследованных значений давления пара. Видно, что при одинаковых внешних условиях концентрация РП всегда больше концентрации раствора соответствующего мономера.

При изучении сорбции воды ПВС установлено, что удельное количество воды, которое сорбирует ПВС, зависит только от давления пара и не зависит от наличия сшивки. Получаемая при этом концентрация раствора ПВС больше, чем при тех же условиях концентрация раствора этанола, который является мономерным аналогом ПВС. Объяснить это различие можно влиянием полимерной цепи, точнее, влиянием фиксированного расстояния между полярными группами в полимерной молекуле. Кроме того, на концентрацию РП влияет масса полимерной молекулы. Из-за большой молекулярной массы полимерные цепи оказывают на молекулы воды, находящиеся между ними, действие, аналогичное действию стенок капилляра, т.е. влияют на величину внешнего давления.

По этой причине величина стандартного химического потенциала для воды в РП будет отличаться от величины стандартного химического потенциала для воды, находящейся в обычных условиях. Вследствие этого, как показано в работе [10], при одинаковом давлении пара активность воды и концентрация в РП будут отличаться от соответствующих величин в обычном растворе.

Важно отметить, что свойства воды в РП сохраняются и в том случае, когда полимер находится не в атмосфере водяного пара, а в воде или водном растворе. Это означает, что именно полимерный каркас влияет на активность воды в фазе РП. Именно его влияние приводит к уменьшению величины внешнего давления на эту фазу. По

аналогии с капиллярным, будем называть этот эффект полимерным эффектом.

Влияние полимерного эффекта приводит к снижению внешнего давления на РП, и как следствие, к уменьшению в нем удельного равновесного количества воды. В результате при одинаковых внешних условиях и относительном давлении пара концентрация РП всегда больше, чем раствора соответствующего мономера. Другим следствием этого эффекта является то, что при относительном давлении пара, стремящемся к единице, РП не является бесконечно разбавленным, а имеет вполне определенную концентрацию.

При изучении сорбции воды сшитыми полиэлектролитами отмечены некоторые особенности этого процесса. Во-первых, в отличие от растворов ПВС, где количество сорбированной воды не зависит от сшивки, на количество воды, сорбированной сшитыми полиэлектролитами на основе полистирола, влияет количество сшивающего агента (ДВБ). Как видно из рис. 3, увеличение количества сшивок в полимере приводит к уменьшению количества воды в фазе РП. Во-вторых, надо отметить, что для одного и того же ионита, находящегося в разных ионных формах, получены одинаковые константы распределения воды. Этот факт является хорошим подтверждением того, что для конкретного полиэлектролита природа противоиона не должна влиять на величину константы распределения воды.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что если в атмосфере пара растворителя полимер набухает, то в результате сорбции и последующей конденсации растворителя образуется раствор полимера. При этом активность растворителя в растворе полимера и относительное давление пара над ним связаны константой распределения.

Кроме того, установлено, что при равновесии полимера с паром невозможно получить гель полимера, так как гель является двухфазной системой, где второй фазой (в данном случае) является чистый растворитель, для которого относительное давление пара равно единице.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научно-технической программы – ЦНТП 2007-3-1,3-07-12-061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.–Л.: СССР, Изд-во АН. 1960. Т. 1. 552 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с нем. М.: Изд-во. иностр. лит. 1962. 490 с.
3. Березина Н.П., Карпенко Л.В. // Коллоидн. журн. 2000. Т.62. № 6. С.1.
4. Mauritz K.A., Hopfinger A.J. Modern Aspects Electrochem. 1982. V.14. P. 425.
5. Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим. 1961. № 22. Вып. 4. С. 102.
6. Архангельский Л.К., Матерова Е.А. // Вестн. ЛГУ. 1968. № 10. Вып. 2. С. 146.
7. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С.1109.
8. Днепровский А.С., Темкина Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.
9. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
10. Ферапонтов Н.Б., Коробов М.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1.
11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. // Reac. Funct. Polym. 1999. V. 41. P. 213.
12. Вопросы физической химии растворов электролитов./Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
13. Boyd G.E., Vaslow F., Schwarz A., Chase J.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71 № 12. P. 3879.
14. Справочник химика./Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. 1964. М.–Л.: Химия. 1005 с.
15. Школьников Е.И., Волков В.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
16. Boyd G.E., Soldano B. // A. J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6091.
17. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С. 541.
18. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // Биоорганич. химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.
19. Sundheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.

УДК 541.123

ЗАВИСИМОСТЬ ОСМОТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ОТ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

© 2009 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет)

E-mail: vserg@mail333.com

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.

Термодинамическая модель бинарных водных растворов электролитов, учитывающая электростатическое взаимодействие между ионами, их гидратацию и ассоциацию, распространена на многокомпонентные растворы. Обоснованы соотношения для расчета осмотического коэффициента многокомпонентных растворов по оценкам параметров (числа гидратации и ассоциации в стандартных условиях), определенных для соответствующих бинарных подсистем. С использованием интервальных оценок параметров проведен расчет осмотических коэффициентов для ряда трех- – пятикомпонентных водных растворов, содержащих как неэлектролиты, так и электролиты. На основании сопоставления результатов расчета с литературными данными сделан вывод, что в изученных системах отсутствует необходимость учета перекрестных взаимодействий между компонентами исследованных многокомпонентных растворов.

Многокомпонентные водные растворы электролитов и неэлектролитов широко распространены в природе и технологической практике. В частности, знание активности воды a_w необходимо для проектирования процессов, используемых в пищевой промышленности [1], а также при моделировании экстракции электролитов из многокомпонентных растворов с использованием уравнения Микулина [2]. Данные, приведенные в обзорной работе [3], свидетельствуют о том, что обычно расчет активности воды в многокомпонентных растворах проводят с использованием эмпирических уравнений по экспериментальным данным, полученным для соответствующих бинарных подсистем. Важной характеристикой многокомпонентных систем является осмотический коэффициент ϕ . Согласно определению [4], для многокомпонентного раствора справедливо выражение:

$$\phi = -n_w^0 \ln a_w / \sum_{i=1}^N v_i m_i, \quad (1)$$

где $n_w^0 = 55.508$ моль/1000 г воды, m_i и $v_i = (v_{i,+} + v_{i,-})$ – моляльная концентрация компонента i и число частиц, на которое он диссоциирует, N – число компонентов в растворе.

В [5, 6] на основе представлений об образовании стехиометрических кластеров, количество молекул воды в которых определяется составом системы, предложена модель бинарных растворов неэлектролитов и электролитов. Параметрами модели являются числа гидратации и ассоциа-

ции растворенных веществ в стандартном состоянии. Цель настоящей работы – обоснование уравнений для расчета осмотических коэффициентов многокомпонентных растворов с использованием параметров, определенных по экспериментальным данным, полученным для бинарных подсистем.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В предельных случаях неидеальность растворов обусловлена гидратацией и ассоциацией растворенного вещества. Вклады этих факторов в термодинамические свойства растворов далее обозначены надстрочными символами (h) и (as). Прежде всего рассмотрим основные соотношения для рациональных коэффициентов активности воды f_w и осмотического коэффициента раствора [5, 6].

Бинарные растворы. При отрицательных отклонениях от закона Рауля в растворах неэлектролитов неидеальность растворов определяется гидратацией, и ее вклад в коэффициенты активности воды можно оценить по уравнению

$$\ln f_w^{(h)} = 2h^0 (\ln x_w + x), \quad (2)$$

где h^0 – среднее число гидратации растворенного вещества при молярной доле воды $x_w = 1$, x – молярная доля растворенного вещества. С учетом (1) и определения $\ln a_w = \ln x_w + \ln f_w$ для осмотического коэффициента справедливо соотношение

$$\varphi^{(h)} = -\frac{n_w^0}{m}(\ln x_w + 2h^0(\ln x_w + x)). \quad (3)$$

Если в системе имеет место только ассоциация растворенного вещества, и отклонения от закона Рауля положительны, то для вклада ассоциации в коэффициент активности воды справедливо [6]:

$$\ln f_w^{(as)} = -\frac{2}{1+a^0} \ln((1+a^0x)(1-x)^{a^0}), \quad (4)$$

где a^0 – среднее число ассоциации растворенного вещества при $x = 1$. При этом осмотический коэффициент можно представить в виде

$$\varphi^{(as)} = -\frac{n_w^0}{m} \times \left(\ln x_w - \frac{2}{1+a^0} \ln((1+a^0x)(1-x)^{a^0}) \right). \quad (5)$$

В случае, когда реализуются и гидратация, и ассоциация неэлектролита независимо друг от друга, вклад этих факторов в $\ln f_w$ аддитивен

$$\ln f_w = \ln f_w^{(h)} + \ln f_w^{(as)} = 2h^0(\ln x_w + x) - \frac{2}{1+a^0} \ln((1+a^0x)(1-x)^{a^0}). \quad (6)$$

В свою очередь, для φ справедливо:

$$\varphi = -\frac{n_w^0}{m} \left(\ln x_w + 2h^0(\ln x_w + x) - \frac{2}{1+a^0} \ln((1+a^0x)(1-x)^{a^0}) \right). \quad (7)$$

Ограничимся рассмотрением водных растворов 1,1-электролитов. Очевидно, что в (7) появится дополнительный член, учитывающий взаимодействие между ионами [4]. С учетом электростатического взаимодействия в рамках модели Дебая–Хюккеля уравнение для φ имеет вид:

$$\varphi = 1 - \frac{A_D m^{1/2}}{(B' m^{1/2})^3} \times \left(1 + B' m^{1/2} - 2 \ln(1 + B' m^{1/2}) - \frac{1}{1 + B' m^{1/2}} \right) - \left(2h^0(\ln x_w + x) - \frac{2}{1+a^0} \times \ln((1+a^0x)(1-x)^{a^0}) \right) \frac{n_w^0}{vm}, \quad (8)$$

где A_D – постоянная модели Дебая–Хюккеля, $B' = rB$, B – постоянная второго приближения модели Дебая–Хюккеля, r – расстояние наибольшего сближения ионов, $v = 2$. Здесь параметр h^0 имеет смысл среднеионного числа гидратации при $x_w = 1$, а параметр a^0 – среднего числа ассоциации ионов при $x = 1$.

Многокомпонентные растворы. Рассмотрим водный раствор, содержащий несколько компонентов – неэлектролитов, бинарные растворы которых проявляют отрицательные отклонения от закона Рауля. Основными допущениями при выводе уравнения для φ такого раствора являются независимость гидратации каждого из компонентов и отсутствие любых других взаимодействий в системе. Введем среднее число гидратации уравнением

$$H = \sum_j \sum_i i N_{j,i} / \sum_j N_j = \sum_j \sum_i i X_{j,i} / \sum_j X_j, \quad (9)$$

где $N_{j,i}$ и $X_{j,i} = N_{j,i} / (n_w^0 - N_w^b + N)$ – моляльность и равновесная молярная доля неэлектролита j , каждая молекула которого гидратирована i молекулами воды, $N = \sum_j N_j$ – молярная концентрация

растворенных веществ, N_w^b – общая молярная концентрация связанной воды. Примем в качестве стандартного состояния совокупности растворенных веществ раствор, в котором эти вещества присутствуют в тех же самых количествах N_j , что и в исследуемом состоянии, но растворенные в бесконечно большом количестве воды. Рассуждая как в [6], получим для осмотического коэффициента:

$$\varphi^{(h)} = -\frac{n_w^0}{N} (\ln X_w + 2H^0(\ln X_w + X)), \quad (10)$$

$$H^0 = \sum_j N_j h_j^0 / \sum_j N_j, \quad (11)$$

Здесь h_j^0 – среднее число гидратации компонента j , определенное в бинарной подсистеме, X_w – молярная доля воды в многокомпонентном растворе, $X = 1 - X_w$.

Для многокомпонентных растворов ассоциированных неэлектролитов подобным образом легко обосновать соотношение

Таблица 1. Результаты моделирования концентрационной зависимости осмотического коэффициента в бинарных растворах при 298.15 К

Вещество	m_{\max} , моль/кг	B'	h^0	a^0	$S_\phi \times 10^3$
Маннит [10]	1.3	–	1.0 ± 1.0	–	1.2
Ксилоза [11]	3.5	–	1.5 ± 0.4	–	2.3
Сорбит [12]	11.5	–	2.0 ± 0.3	–	10.0
Сахароза [13]	6.0	–	6.0 ± 0.3	–	7.3
Глюкоза [14]	13.5	–	1.7 ± 0.5	–	40.0
Глицин [15]	3.3	–	6.0 ± 0.5	10.4 ± 0.8	4.0
Мочевина [16, 17]	20.0	–	2.0 ± 0.1	3.8 ± 0.3	1.7
	12.0	–	2.0 ± 0.1	3.7 ± 0.3	1.8
NaCl [4]	6.0	1.7 ± 0.4	5.4 ± 0.2	5.6 ± 0.4	1.8
KCl [4]	5.0	1.3 ± 0.2	3.0 ± 0.2	3.1 ± 0.4	0.6
NaBr [18]	9.0	1.5 ± 0.3	6.0 ± 0.2	5.0 ± 0.4	2.4
NH ₄ Cl [18]	7.0	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	2.6

$$\phi^{(as)} = -\frac{n_w^0}{N} \left(\ln X_w - \frac{2}{1+A^0} \ln((1+A^0X)(1-X)^{A^0}) \right), \quad (12)$$

$$A^0 = \sum_j N_j a_j^0 / \sum_j N_j,$$

где a_j^0 – среднее число ассоциации компонента j , определенное в бинарной подсистеме. Очевидно, что для случая, когда реализуются и гидратация,

и ассоциация неэлектролита независимо друг от друга, будет справедливо

$$\phi = -\frac{n_w^0}{N} \left(\ln X_w + 2H^0(\ln X_w + X) - \frac{2}{1+A^0} \ln((1+A^0X)(1-X)^{A^0}) \right). \quad (13)$$

Для смешанных растворов получено следующее выражение:

$$\phi = 1 - \sum_k \left(v_k N_k \frac{A_D M^{1/2}}{(B'_k M^{1/2})^3} \left(1 + B'_k M^{1/2} - 2 \ln(1 + B'_k M^{1/2}) - \frac{1}{1 + B'_k M^{1/2}} \right) \right) / \sum_j v_j N_j - n_w^0 \left(2H^0(\ln X_w + X) - \frac{2}{1+A^0} \ln((1+A^0X)(1-X)^{A^0}) \right) / \sum_j v_j N_j. \quad (14)$$

Здесь $M = \sum_k N_k$. Отметим, что при использовании индекса j суммирование проводят по всем компонентам, а при использовании индекса k – только по электролитам.

использовали уравнение (3), для растворов ассоциированных и гидратированных неэлектролитов – уравнение (7), а для растворов 1,1-электролитов – уравнение (8). Стандартное отклонение S_ϕ рассчитывалось по уравнению:

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарные растворы. Результаты описания данных по осмотическим коэффициентам в бинарных водных растворах приведены в табл. 1. Для растворов гидрофильных неэлектролитов

$$S_\phi = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (\phi_i^{\text{эксп}} - \phi_i^{\text{мод}})}{(n - \theta - 1)} \right]^{1/2}, \quad (15)$$

Таблица 2. Результаты описания концентрационной зависимости осмотического коэффициента ϕ в многокомпонентных растворах при 298.15 К

Система	Значения параметров модели, использованные для расчетов ϕ												$S_\phi \times 10^3$	$D_\phi, \%$
	B'	h^0	a^0	B'	h^0	a^0	B'	h^0	a^0	B'	h^0	a^0		
NaCl + NH ₄ Cl + NaBr + маннит [19]	NaCl 1.5 5.3 5.5			NaBr 1.3 5.9 5.3			NH ₄ Cl 1.1 1.2 1			маннит – 0.7 –			9.8	0.5
NaBr + NH ₄ Cl + маннит [19]	–			NaBr 1.3 5.8 5.2			NH ₄ Cl 1.1 1.2 1			маннит – 0.7 –			7.8	0.5
NaCl + NaBr + маннит [19]	NaCl 1.7 5.4 5.6			NaBr 1.5 5.9 5.2			–			маннит – 0.7 –			8.0	0.3
NaCl + NH ₄ Cl + маннит [19]	NaCl 1.7 5.4 5.6			–			NH ₄ Cl 1.2 1.3 1.1			маннит – 0.4 –			10	0.4
NaCl + KCl [20]	NaCl 1.7 5.4 5.8			KCl 1.3 3 3.1			–			–			5.0	0.3
NaCl + KCl [21]	NaCl 1.7 5.4 5.6			KCl 1.3 3 3.2			–			–			6.8	0.5
NaCl + ксилоза [22]	NaCl 1.7 5.4 5.6			ксилоза – 1.5 –			–			–			28	1.8
NaCl + фруктоза [22]	NaCl 1.4 5.2 5.6			фруктоза – 1.6 –			–			–			42	3.2
NaCl + глюкоза [22]	NaCl 1.5 5.4 5.6			глюкоза – 1.7 –			–			–			29	2
NaCl + маннит [23]	NaCl 1.6 5.2 5.6			маннит – 1 –			–			–			11	0.7
Сахароза + мочеви́на [24]	сахароза – 5.7 –			мочеви́на – 1.9 3.9			стандарт NaCl 2.1 5.6 5.2			–			42	3.2
Глицин + маннит + сорбит [25]	глицин – 5.9 10			маннит – 1.9 –			сорбит – 1.9 –			–			11	0.5
Глицин + маннит + сахароза [25]	глицин – 5.8 11			маннит – 1.3 –			сахароза – 5.8 –			–			48	1.9
Глицин + сорбит + сахароза [25]	глицин – 5.5 11			сорбит – 2.3 –			сахароза – 5.7 –			–			41	1.5
KCl + маннит + сорбит [25]	KCl 1.3 3 3.4			маннит – 1.5 –			сорбит – 1.7 –			–			10	0.4
KCl + маннит + сахароза [25]	KCl 1.1 2.8 3.3			маннит – 2 –			сахароза – 5.7 –			–			58	2.1
KCl + сорбит + сахароза [25]	KCl 1.1 2.8 3.4			сорбит – 2.3 –			сахароза – 5.8 –			стандарт NaCl 2.1 5.6 5.2			66	2.3

где n – число экспериментальных точек, θ – число эмпирических параметров модели (h^0 , a^0 и B').

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что для большинства систем значения S_ϕ составляют $\sim 10^{-3}$. В работах [7–9] показано, что данные по осмотическим коэффициентам известны с погрешностью по порядку величины не лучше 10^{-2} , что соответствует нескольким процентам. Поэтому при оценке интервалов параметров модели использовали значение $S_\phi = 0.01$ – 0.02 . Так, например, при определении интервала для h^0 в случае растворов электролитов фиксировали оптимальные (дающие минимум S_ϕ) значения B' и a^0 , а затем варьировали h^0 до тех пор, пока значения S_ϕ выйдут за предел 0.01. Аналогичную процедуру использовали для оценки интервалов остальных параметров. Если принять во внимание наличие корреляции между параметрами и опираться на 95%-ный интервал, то значения интервалов могут оказаться несколько больше приведенных в табл. 1. Однако решение поставленной задачи критично именно к минимальным оценкам. Для растворов глюкозы $S_\phi > 0.01$. Поэтому интервал для h^0 находили по формуле:

$$\Delta h^0 \cong (d\phi/dh^0)^{-1} \Delta\phi, \quad (16)$$

которая с учетом (3) преобразуется к виду:

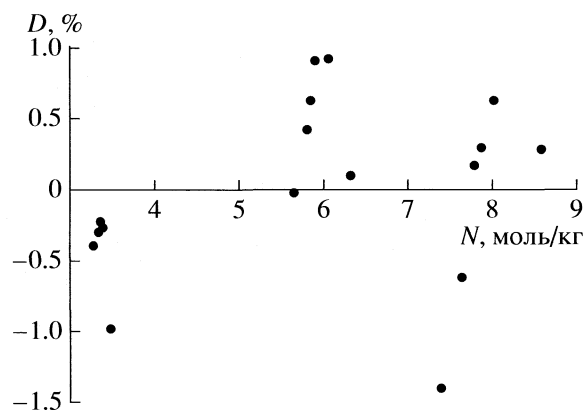
$$\Delta h^0 = S_\phi n / 2n_w^0 \sum_{i=1}^n (\ln(1-x_i) + x_i). \quad (17)$$

Многокомпонентные растворы. Результаты описания данных по ϕ в многокомпонентных водных растворах приведены в табл. 2. Стандартное отклонение S_ϕ также оценивали по формуле (15), а среднюю относительную ошибку D_ϕ расчетных значений ϕ находили по формуле:

$$D_\phi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\Phi_i^{\text{эксп}} - \Phi_i^{\text{мод}}}{\Phi_i^{\text{эксп}}} \right| \times 100\%. \quad (18)$$

Если в уравнениях (11)–(14) все параметры рассматривать как подгоночные, то из-за наличия большого числа локальных минимумов поиск единственного решения, соответствующего глобальному минимуму функции среднеквадратичной ошибки, достаточно сложен. Поэтому при расчете ϕ многокомпонентных растворов ограничивались такими решениями для параметров, которые находятся внутри интервалов, приведенных в табл. 1, не приводят к систематическим расхождениям между результатами расчета и эксперимента, а также отвечают условиям $S_\phi \sim 10^{-2}$ или $D_\phi \sim 1$ – 5% . На практике поиск параметров проводили вариацией вблизи их значений для бинарных растворов.

Все приведенные в табл. 2 значения параметров лежат внутри интервалов, найденных для бинарных растворов. Несмотря на возможную не-



Распределение ошибок расчета осмотического коэффициента в водном растворе NaCl + NH₄Cl + NaBr + маннит [19] при 298.15 К.

оптимальность этих значений параметров с точки зрения минимума D_ϕ , они являются решениями, поскольку величины D_ϕ свидетельствуют об адекватности расчетных значений ϕ экспериментальным данным. Об этом также свидетельствуют и все распределения ошибок D_ϕ (типичное показано на рисунке). Сопоставление результатов расчета с литературными данными указывает на то, что в изученных системах отсутствует необходимость учета перекрестных взаимодействия между компонентами многокомпонентных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sereno A.M., Hubinger M.D., Comesana J.F., Correa A. // J. Food Eng. 2001. V. 29. P. 103.
2. Михайлов В.А., Очирджалова О.Д., Богданова Д.Д. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: 1985. С. 66.
3. Blandamer M.J., Engberts J.B.F.N., Gleeson P.T., Reis J.C.R. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 440.
4. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions, 2nd rev. ed. L.: Butterworth, 1965.
5. Рудаков А.М. // Инж. физика, 2006. № 4. С. 40.
6. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 848.
7. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 11. С. 2026.
8. Рудаков А.М., Жаворонков Е.Ю., Сергиевский В.В. // Современные проблемы химии и технологии экстракции. М., ИОНХ, 1999. Т. 2. С. 195.
9. Миронов И.В. // Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИХ СО РАН, 2003. С. 239.
10. Robinson R.A., Stokes R.H. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1954.
11. Uedaira H., Uedaira H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. № 8. P. 2137.
12. Bonner O.D. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 5. P. 315.

13. Буравлева В.И., Зубченко А.В., Олейникова А.Я. // Изв. вузов. Сер. Пищевая технология. 1977. № 5. С. 129.
14. Taylor J.B., Rowlinson J.S. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1183.
15. Smith E.B.B., Smith P.K. // J. Biol. Chem. 1937. V. 117. P. 209.
16. Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 12. P. 3061.
17. Bower V.E., Stoughton R.W. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 2. P. 508.
18. Hamer W.J., Wu Y.-C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4.
19. Yu-Feng Hu, Xiao-Dong Xiong // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 162. P. 277.
20. Микулин Г.И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968.
21. Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2773.
22. Comesana J.F., Correa A., Sereno A. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 1132.
23. Kelly F.J., Robinson R.A., Stokes R.H. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1958.
24. Ellerton H.D., Dunlop P.J. // Ibid. 1966. V. 70. № 6. P. 1831.
25. Wang Z.-Ch. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. № 8. S. 1045.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.7

MOLAR VOLUMES, VISCOSITY AND ISENTROPIC
COMPRESSIBILITY OF SOME PRIMARY MONOALKANOLS SOLUTIONS
IN AQUEOUS N,N-DIMETHYLFORMAMIDE

© 2009 M. N. Roy, R. Chanda and G. Ghosh

Department of Chemistry, North Bengal University, Darjeeling-734013, India

E-mail: mahendraroy2002@yahoo.co.in

Received August, 06.2007

Abstract – The densities (ρ) and viscosities (η) for the ternary liquid mixtures of water + N,N-dimethylformamide + monoalkanols, have been measured as a function of the composition at 298.15, 308.15 and 318.15 K. From the experimental measurements excess molar volumes (V^E), viscosity deviation ($\Delta\eta$) and synergy index (I_s) have been evaluated. The speeds of sound have been also measured and excess isentropic compressibilities (K_s^E) are calculated at 298.15 K. The results are discussed and interpreted in terms of molecular package and specific interaction predominated by hydrogen bonding, been investigated.

INTRODUCTION

The increasing use of N,N-dimethylformamide as a versatile solvent in the separation of saturated and unsaturated hydrocarbons, as solvents for vinyl resins, acid gases, polyacrylic fibres and catalyst in carbonylation reaction as well as in organic synthesis enhance the importance to obtain information on its behavior when mixed with other solvents. On the other hand monoalkanols are useful solvents in paint, varnishes and fuel industries. So we need to require extensive information on the various properties when these monoalkanols are taken with DMF as mixed solvent systems [1–7].

The determination of density, viscosity and speeds of sound is a valuable tool to learn about the liquid state [8, 9] because of the close connection between liquid structure and macroscopic properties. Viscosity and density of these ternary liquid mixtures are used to understand molecular interactions between the components of the mixture to develop new theoretical models and also for engineering applications [10, 11]. In our systematic investigation of the properties, we have reported viscosities, densities and speeds of sound of different solvents and their mixtures in previous papers [12–18] from our laboratory.

The present work contributes and extends our study of density (ρ), viscosity deviations ($\Delta\eta$), viscous synergy, excess molar volumes (V^E) and isentropic compressibility (K_s^E) to the aqueous mixtures of N,N-dimethylformamide (DMF) with some monoalkanols; where water is represented as A; amide (DMF) represented as B; and monoalkanol represented as C. It is expected that there will be a significant degree of H-bonding leading to self association in the pure state in addition to mutual association in there ternaries.

EXPERIMENTAL

Densities (ρ) were measured with an Ostwald–Sprengel type pycnometer having bulb volume of 25 cm³ and an internal diameter of the capillary of about 1 mm. The pycnometer was calibrated at 298.15, 308.15 and 318.15 K with triply distilled water and DMF. The measurements were done in a thermostated water bath controlled to ± 0.01 K [6]. The weighings were done on a Mettler electronic balance (AG-285) with a precision of ± 0.01 mg. The viscosities (η) were measured by means of a suspended Ubbelohde type viscometer [7] which was calibrated at the desired temperature with triply distilled water and purified methanol using density and viscosity values from the literature. The ultrasonic speeds (u) were determined using a single-crystal variable path ultrasonic interferometer (Mittal Enterprises, New Delhi) working at 5MHz [17], which was calibrated with water, methanol and benzene and the temperature stability was maintained within ± 0.01 K by circulating thermostatic water around the cell with a circulating pump. The solutions were prepared by mixing known volumes of pure liquids in airtight-stopper bottles at 298.15 K. The precisions of the speed of sound, density and viscosity measurements are ± 0.2 m s⁻¹, $\pm 3 \times 10^{-4}$ g cm⁻³ and $\pm 2 \times 10^{-4}$ m Pa s, respectively.

DMF (N,N-dimethylformamide, C₃H₇NO, FW = 73.10) is obtained from Merck and LR, further purified by standard methods [19]. The source and purification of pure alcohols (Merck, India) methonal (MeOH), ethanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH), 1-butanol (1-BuOH), and 1-pentanol (1-PentOH) have been described earlier [15, 19–24]. Triply distilled water was used for the experimental purpose. The purity of the liquids was ascertained by GLC and also by comparing

Table 1. Comparison of experimental (I) densities (ρ), viscosities (η), and ultrasonic speeds (u) of pure liquids with literature values (II)

T, K	$\rho \times 10^{-3}, \text{kg m}^{-3}$		$\eta, \text{m Pa s}$		$u, \text{m s}^{-1}$	
	I	II	I	II	I	II
Water [25]						
298.15	0.99707	0.99707	0.8903	0.8904	1496.2	1497.4 [26]
308.15	0.99406	0.99406	0.7194	0.7194		
318.15	0.99025	0.99025	0.5960	0.5960		
N,N-Dimethylformamide [22]						
298.15	0.9460	0.9461	0.8586	0.8586	1465.2	1465.0
308.15	0.9399	0.9399	0.7763	0.7763		
318.15	0.9316	0.9316	0.7125	0.7125		
Methanol [25]						
298.15	0.78659	0.78664	0.5446	0.54230	1108.2	1105.1
308.15	0.77728	0.77728	0.4747	0.47424		
318.15	0.76774	0.76775	0.4185	0.41739		
Ethanol [28]						
298.15	0.78508	0.78497	1.088	1.083	1144.3	1144.9 [25]
308.15	0.77809	0.77641	0.897	0.893		
318.15	0.76391	0.76781 [25]	0.767	0.76304 [25]		
Propanol [27]						
298.15	0.8025	0.8025 [29]	1.946	1.95	1206.5	1207.2 [25]
308.15	0.79141	0.7915	1.564	1.40		
318.15	0.7834	0.7832	1.178	1.10		
Butanol [28]						
298.15	0.8056	0.80576	2.566	2.57	1240.2	1240.2 [30]
308.15	0.798	0.79821	1.998	1.981		
318.15	0.7905	–	1.55	–		
Pentanol [30]						
298.15	0.8104	0.8112	3.510	3.5104	1277.2	1277.2
308.15	0.8029	–	2.582	–		
318.15	0.78508	–	2.106	–		

experimental values of densities, viscosities and sound velocities with those reported in the literature [22, 25–30] as listed in Table 1. The purity of the solvents finally obtained were >99%.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The measured density (ρ), viscosity (η) and the speeds of sound (u) data for mixtures of water (A), DMF (B), and the monoalkanols (C), i.e., methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, were used to calculate the excess molar volume (V^E) and viscosity deviation ($\Delta\eta$) and excess isentropic compressibilities (K_s^E) (Tables 2, 3).

The method most widely used to analyze the antagonistic and synergic behavior of various solvent mixtures studied is that developed by Kalentune–Gencer and Peleg [31], allowing the quantification of the antagonistic and synergic interactions taking place in mixtures involving variable proportions of the constituent components. Viscous synergy is the term used in application to the interaction between the components of a system that causes the total viscosity of the latter to be greater than the sum of the viscosities of each component in the system. If the total viscosity of the system is equal to the sum of the viscosities of each component considered separately, the system would lack interaction [32]. The method compares the viscosity of the system, deter-

Table 2. Viscosity deviations ($\Delta\eta$, mPa s) and synergic index (I_s) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + methanol, ethanol, propanol, butanol and pentanol (C) at 298.15, 308.15 and 318.15 K

x_A	x_B	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\Delta\eta$	I_s	$\Delta\eta$	I_s	$\Delta\eta$	I_s
Methanol							
0.00000	0.30447	-0.12100	-0.25997	-0.14800	-0.33089	-0.02300	-0.14233
0.21555	0.23917	0.17900	0.21188	0.15600	0.19009	0.14900	0.18912
0.38205	0.18815	0.79000	1.06366	0.46800	0.69636	0.35600	0.57038
0.51453	0.14781	1.28100	1.70355	0.66700	1.00741	0.49400	0.82248
0.62245	0.11495	1.53500	1.99946	0.75800	1.14111	0.56000	0.94354
0.71206	0.08767	1.57700	2.00925	0.76900	1.14794	0.55800	0.94346
0.78766	0.06465	1.45400	1.81179	0.69400	1.02531	0.50283	0.85021
0.85230	0.04497	1.18400	1.44368	0.57500	0.83994	0.41000	0.69209
0.90819	0.02795	0.84300	1.00604	0.38200	0.55200	0.28000	0.47130
0.95700	0.01309	0.43200	0.50501	0.21000	0.29974	0.15500	0.26017
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ethanol							
0.00000	0.38623	-0.38600	-0.36977	-0.33700	-0.38638	-0.14800	-0.19169
0.25847	0.28640	0.16800	0.18053	0.12900	0.14620	0.10300	0.11693
0.43954	0.21646	0.89600	0.93107	0.50000	0.58978	0.33200	0.42340
0.57346	0.16474	1.34200	1.40280	0.68800	0.82572	0.46500	0.61487
0.67652	0.12494	1.48800	1.56734	0.74200	0.90411	0.49700	0.67315
0.75828	0.09336	1.45400	1.54413	0.70000	0.86506	0.47100	0.65187
0.82473	0.06769	1.26600	1.35556	0.61800	0.77523	0.40000	0.56432
0.87980	0.04642	1.01400	1.09501	0.44600	0.56531	0.30600	0.43950
0.92619	0.02851	0.67769	0.73778	0.32300	0.41626	0.21300	0.31263
0.96579	0.01321	0.38500	0.42333	0.14799	0.19251	0.09000	0.13230
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Propanol							
0.00000	0.45079	-0.70500	-0.46459	-0.55592	-0.44196	-0.28400	-0.27621
0.28918	0.32043	0.06983	0.00816	0.11800	0.05358	0.09000	0.04417
0.47790	0.23536	0.90000	0.60441	0.48100	0.34812	0.34200	0.29347
0.61077	0.17546	1.30000	0.93034	0.64500	0.50246	0.44500	0.41093
0.70938	0.13101	1.41200	1.05982	0.65400	0.53120	0.47100	0.45882
0.78547	0.09671	1.32000	1.03402	0.58100	0.48756	0.42600	0.42980
0.84597	0.06944	1.12100	0.91615	0.47000	0.40580	0.35200	0.36649
0.89521	0.04724	0.87700	0.74971	0.35500	0.31718	0.26500	0.28429
0.93608	0.02881	0.59400	0.53160	0.23900	0.22252	0.16800	0.18313
0.97055	0.01328	0.32481	0.30828	0.11800	0.11425	0.07700	0.08406
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Butanol							
0.00000	0.50306	-0.96600	-0.56720	-0.77500	-0.56139	-0.47569	-0.42277
0.31224	0.34598	0.03300	-0.08897	0.07100	-0.05551	0.06000	-0.05137
0.50532	0.24886	0.87200	0.39955	0.46000	0.20284	0.31500	0.14676
0.63651	0.18286	1.23500	0.65259	0.58600	0.30328	0.40400	0.22969
0.73147	0.13509	1.27800	0.72579	0.58100	0.32022	0.41000	0.25284

Table 2. (Contd.)

x_A	x_B	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\Delta\eta$	I_s	$\Delta\eta$	I_s	$\Delta\eta$	I_s
0.80338	0.09891	1.17200	0.70821	0.50700	0.28832	0.36700	0.23634
0.85973	0.07057	0.97800	0.62650	0.40000	0.22914	0.29000	0.18593
0.90507	0.04776	0.74900	0.51009	0.29700	0.17365	0.22400	0.15067
0.94234	0.20901	0.47900	0.34292	0.18100	0.10052	0.14600	0.09909
0.97353	0.01332	0.24400	0.18860	0.09200	0.05445	0.07500	0.05477
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Pentanol							
0.00000	0.54624	-1.28500	-0.64442	-0.94265	-0.61112	-0.62200	-0.48710
0.33019	0.36588	-0.27000	-0.31630	-0.02100	-0.18814	0.03700	-0.14562
0.52588	0.25898	0.61000	0.06762	0.37600	0.01590	0.29800	0.00194
0.65534	0.18827	0.99000	0.27167	0.51100	0.10148	0.37800	0.05733
0.74734	0.13802	1.06000	0.34775	0.50700	0.11777	0.36400	0.06019
0.81607	0.10047	0.98000	0.35678	0.44900	0.10865	0.31000	0.04100
0.86937	0.07136	0.79000	0.30217	0.35300	0.07574	0.24700	0.02119
0.91191	0.04812	0.62000	0.26202	0.26000	0.04890	0.17200	-0.00716
0.94666	0.02914	0.40000	0.17726	0.15600	0.01184	0.11800	-0.00620
0.97557	0.01335	0.20000	0.09730	0.07100	-0.00437	0.04900	-0.02071
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

mined experimentally, η_{exp} with the viscosity expected in the absence of interaction, η_{calc} , defined as [33]

$$\eta_{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{n=3} W_i \eta_i, \quad (1)$$

where W_i and η_i are the fraction by weight and the viscosity measured experimentally, of the pure components respectively.

Viscous synergy is exists when, $\eta_{\text{exp}} > \eta_{\text{calc}}$. This procedure is used when Newtonian fluids are involved [33]. Quantitatively, as per the absolute reaction rates theory [34], the deviations of viscosities from the ideal mixture values can be calculated as

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^{n=3} x_i \eta_i, \quad (2)$$

where η is the viscosity of the mixture, x_i and η_i are the mole fraction and viscosity of the pure components respectively.

In order to secure more comparable viscous synergy results, the so called synergy index (I_s), introduced by Howell [33] is taken into account

$$I_s = (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}) / \eta_{\text{calc}}. \quad (3)$$

The increase in density was analyzed by carrying out the following equation analogous to that used for viscosity of mixture:

$$\rho_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{n=3} W_i \rho_i, \quad (4)$$

where W_i and ρ_i are the fractions by weight and densities measured experimentally of the pure components respectably. Accordingly, when $\rho_{\text{exp}} > \rho_{\text{mix}}$, volume contraction occurs. The excess molar volumes, V^E are calculated from density data according to the following equation [35]:

$$V^E = \sum_{i=1}^{n=3} x_i M_i (1/\rho - 1/\rho_i), \quad (5)$$

where M_i , ρ_i and ρ are the molar mass, density of the pure components and density of the mixture respectively.

Table 4 contains the sound velocity (u), isentropic compressibility (K_s) and excess isentropic compressibility (K_s^E) data for the mixtures observed and calculated using the following equation [36]:

$$K_s = (u^2 \rho_{\text{exp}})^{-1}, \quad (6)$$

Table 3. Density deviation ($\Delta\rho$, kg m^{-3}) and excess molar volumes (V^E , $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + methanol, ethanol, propanol, butanol and pentanol (C) at 298.15, 308.15 and 318.15 K

x_A	x_B	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$	$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$	$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$
Methanol							
0.00000	0.30447	-0.00450	-0.17119	-0.00048	-0.44018	-0.00012	-0.48428
0.21555	0.23917	0.00626	-0.73502	0.00662	-0.78618	0.00799	-0.88910
0.38205	0.18815	0.01399	-0.98792	0.01248	-0.96290	0.01333	-1.03718
0.51453	0.14781	0.01855	-1.03907	0.01756	-1.04015	0.01703	-1.05790
0.62245	0.11495	0.02015	-0.96488	0.01949	-0.97701	0.01903	-0.99603
0.71206	0.08767	0.02043	-0.85295	0.01991	-0.86596	0.01859	-0.85711
0.78766	0.06465	0.01904	-0.70609	0.01939	-0.73755	0.01912	-0.75457
0.85230	0.04497	0.01549	-0.52399	0.01688	-0.57310	0.01644	-0.58076
0.90819	0.02795	0.01120	-0.34705	0.01267	-0.38908	0.01259	-0.39920
0.95700	0.01309	0.00598	-0.17106	0.00764	-0.20897	0.00839	-0.22963
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ethanol							
0.00000	0.38623	-0.00811	0.04770	-0.00586	-0.17954	-0.00304	-0.41865
0.25847	0.28640	0.00195	-0.63493	0.00269	-0.70271	0.00467	-0.89594
0.43954	0.21646	0.00875	-0.91620	0.00897	-0.92963	0.00931	-1.01789
0.57346	0.16474	0.01180	-0.89188	0.01171	-0.91415	0.01170	-0.97783
0.67652	0.12494	0.01361	-0.82811	0.01370	-0.85407	0.01216	-0.85430
0.75828	0.09336	0.01320	-0.75508	0.01409	-0.74096	0.01480	-0.80936
0.82473	0.06769	0.01221	-0.56010	0.01274	-0.58993	0.01357	-0.64913
0.87980	0.04642	0.01145	-0.44703	0.01099	-0.44756	0.01019	-0.45438
0.92619	0.02851	0.00808	-0.28793	0.00789	-0.29145	0.00720	-0.29341
0.92579	0.01321	0.00407	-0.13570	0.00577	-0.17333	0.00639	-0.19431
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Propanol							
0.00000	0.45079	-0.01001	0.36101	-0.00448	-0.16769	-0.00256	-0.34810
0.28918	0.32043	-0.00006	-0.45100	0.00225	-0.65920	0.00495	-0.87107
0.47790	0.23536	0.00642	-0.73899	0.00742	-0.84074	0.00884	-0.94513
0.61077	0.17546	0.00901	-0.73901	0.01064	-0.85401	0.01050	-0.87519
0.70938	0.13101	0.01034	-0.67500	0.01195	-0.77184	0.01168	-0.78662
0.78547	0.09671	0.01019	-0.56599	0.01203	-0.65515	0.01296	-0.70610
0.84597	0.06944	0.00933	-0.45100	0.01160	-0.53804	0.01136	-0.54830
0.89521	0.04724	0.00736	-0.32300	0.00905	-0.38195	0.00892	-0.39123
0.93608	0.02881	0.00457	-0.19383	0.00651	-0.24790	0.00629	-0.25125
0.97055	0.01328	0.00125	-0.07071	0.00230	-0.09696	0.00246	-0.10394
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Butanol							
0.00000	0.50306	-0.01278	0.70001	-0.00590	0.01056	-0.00278	-0.30063
0.31224	0.34598	-0.00179	-0.34200	0.00124	-0.58874	0.00330	-0.76306
0.50532	0.24886	0.00392	-0.62399	0.00593	-0.76380	0.00653	-0.82100
0.63651	0.18286	0.00540	-0.59200	0.00858	-0.76193	0.00808	-0.76207
0.73147	0.13509	0.00638	-0.53400	0.00974	-0.68406	0.00932	-0.68899

Table 3. (Contd.)

x_A	x_B	298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$	$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$	$\Delta\rho \times 10^{-3}$	$V^E \times 10^6$
0.80338	0.09891	0.00694	-0.46402	0.00972	-0.57311	0.00957	-0.58615
0.85973	0.07057	0.00547	-0.34200	0.00909	-0.45893	0.00870	-0.46248
0.90507	0.04776	0.00485	-0.25900	0.00817	-0.35248	0.00822	-0.36486
0.94234	0.02901	0.00324	-0.22900	0.00623	-0.23590	0.00604	-0.23898
0.97353	0.01332	0.00168	-0.07799	0.00343	-0.11644	0.00342	-0.11986
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Pentanol							
0.00000	0.54624	-0.01387	0.91400	-0.01424	0.03700	-0.00540	-0.22595
0.33019	0.36588	-0.00327	-0.21600	-0.00961	-0.53900	-0.00093	-0.58971
0.52588	0.25898	0.00093	-0.44800	0.00513	-0.71800	0.01081	-1.14472
0.65534	0.18827	0.00188	-0.42200	0.00559	-0.71300	0.01135	-0.97022
0.74734	0.13802	0.00236	-0.37100	0.00370	-0.63800	0.01058	-0.77757
0.81607	0.10047	0.00226	-0.30200	0.00279	-0.52900	0.00691	-0.52411
0.86937	0.07136	0.00133	-0.21600	0.00249	-0.46400	0.00767	-0.45163
0.91191	0.04812	0.00096	-0.15500	0.00308	-0.29400	0.00505	-0.29651
0.94666	0.02914	-0.00074	-0.06900	0.00458	-0.21700	0.00570	-0.23871
0.97557	0.01335	-0.00065	-0.02900	0.00203	-0.08000	0.00261	-0.10667
1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

$$K_s^E = K_s - \sum_{i=1}^{n=3} x_i K_{s,i} \quad (7)$$

where $K_{s,i}$ gives the isentropic compressibility for the pure components of the mixture.

In Fig. 1, $\Delta\eta$ values for the ternary mixtures (A) + (B) + MeOH, EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH, and 1-PentOH (C) have been plotted against the mole fraction of water (x_A) at 298.15 K. It is observed that $\Delta\eta$ values increase to attain a maximum and then decrease as the mole fraction of water increases. Similar curves are ob-

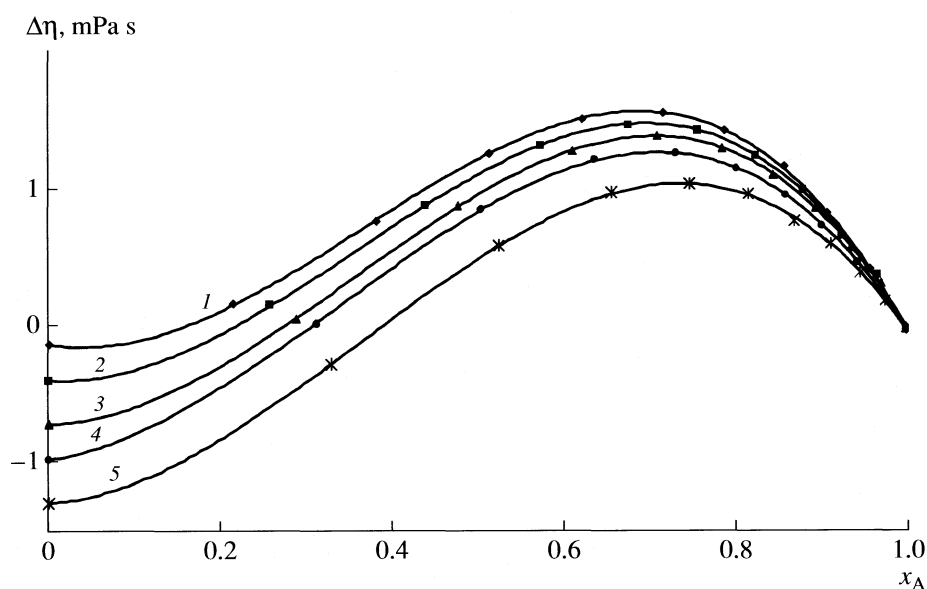


Fig. 1. Viscosity deviations ($\Delta\eta$) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + monoalkanol (C) mixtures with mole fraction of water (x_A) at 298.15 K; C: (1) methanol, (2) ethanol, (3) propanol, (4) butanol, (5) pentanol.

Table 4. Experimental sound velocities (u), isentropic compressibility (K_s) and excess isentropic compressibility (K_s^E) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + methanol, ethanol, propanol, butanol and pentanol (C) at 298.15K

x_A	$u, \text{ m s}^{-1}$	$K_s \times 10^{12}, \text{ Pa}^{-1}$	$K_s^E \times 10^{12}, \text{ Pa}^{-1}$	x_A	$u, \text{ m s}^{-1}$	$K_s \times 10^{12}, \text{ Pa}^{-1}$	$K_s^E \times 10^{12}, \text{ Pa}^{-1}$
Methanol				Propanol			
0.00000	1364.1	623.6	43.7	0.84597	1639.2	388.8	-65.1
0.21555	1376.6	595.8	45.0	0.89521	1610.8	398.3	-52.8
0.38205	1458.2	518.8	-9.6	0.93608	1575.0	412.6	-36.2
0.51453	1552.4	449.1	-61.5	0.97055	1547.8	423.3	-23.5
0.62245	1628.0	401.9	-94.1	1.00000	1496.2	448.0	0.0
0.71206	1674.6	374.5	-109.4	Butanol			
0.78766	1679.9	367.7	-106.1	0.00000	1391.2	598.6	116.6
0.85230	1659.7	373.0	-92.1	0.31224	1442.7	542.1	71.6
0.90819	1619.9	388.0	-69.5	0.50532	1538.9	467.1	3.7
0.95700	1569.3	410.1	-40.8	0.63651	1596.3	427.7	-30.9
1.00000	1496.2	448.0	0.0	0.73147	1622.3	408.3	-46.8
Ethanol				0.80338	1615.4	406.2	-46.2
0.00000	1385.6	607.4	69.0	0.85973	1602.6	408.1	-42.2
0.25847	1417.2	565.3	51.0	0.90507	1580.8	414.5	-34.2
0.43954	1513.4	484.5	-12.9	0.94234	1558.5	421.8	-25.5
0.57346	1604.9	423.4	-61.5	0.97353	1528.3	433.9	-12.2
0.67652	1663.3	387.9	-87.4	1.00000	1496.2	448.0	0.0
0.75828	1675.6	376.3	-91.4	Pentanol			
0.82473	1665.8	376.7	-84.8	0.00000	1386.1	602.2	135.9
0.87980	1635.9	385.6	-70.8	0.33019	1447.2	538.4	79.1
0.92619	1593.1	402.5	-49.5	0.52588	1533.7	470.9	15.7
0.96579	1550.8	420.8	-27.5	0.65534	1584.9	434.7	-17.7
1.00000	1496.2	448.0	0.0	0.74734	1600.2	420.8	-29.7
Propanol				0.81607	1593.4	419.0	-30.0
0.00000	1391.7	597.3	95.6	0.86937	1583.9	419.2	-28.7
0.28918	1436.8	546.4	61	0.91191	1565.8	423.8	-23.2
0.47790	1540.0	465.8	-8.9	0.94666	1543.5	431.6	-14.7
0.61077	1616.9	415.7	51.5	0.97557	1523.7	437.5	-8.2
0.70938	1656.0	390.5	-71.1	1.00000	1505.6	448.0	0.0
0.78547	1655.4	385.8	-71.5				

tained at 308.15 and 318.15 K. This trend is observed for all the ternary mixtures examined here. The values become less positive as the temperature rises from 298.15 to 318.15 K. However, the mixtures have maximum, $\Delta\eta$ at $x_A = 0.70$ for all the temperatures indicating strong specific interaction between the unlike molecules. The estimated uncertainty for, $\Delta\eta$ is ± 0.0004 poise.

Here, dispersion and dipolar interactions are operating between water, N,N-dimethylformamide and MeOH/EtOH/1-PrOH/1-BuOH/1-PentOH molecules resulting in negative $\Delta\eta$ but with the increase in temperature and x_A of water, the hydrogen bonding interac-

tions come into play leading to the formation of complex species between unlike molecules thereby resulting in positive $\Delta\eta$ [37].

In Fig. 2 synergy index (I_s) values for the ternary mixtures (A) + (B) + MeOH, EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH, and 1-PentOH (C) have been plotted against the x_A of water at 298.15 K. It is found that each mixture has a maximum at $x_A = 0.7$ and then it decreases as x_A increases. Furthermore, the magnitude falls as the temperature rises from 298.15 to 318.15 K. The estimated uncertainty for I_s is ± 0.002 . This may be attributed to the known phenomenon of solvation, as a consequence

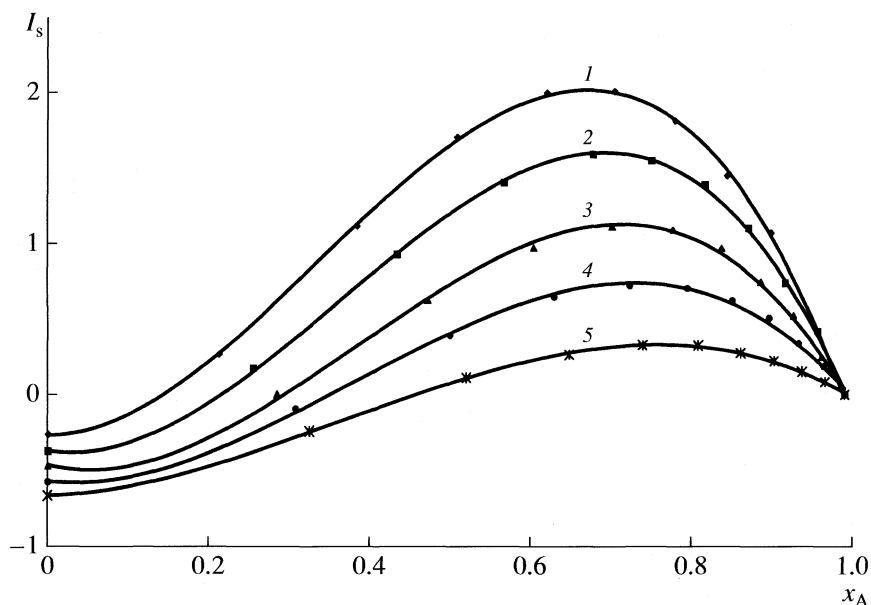


Fig. 2. Synergy Index (I_s) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + monoalkanol (C) mixtures with mole fraction of water (x_A) at 298.15 K, notes see Fig. 1.

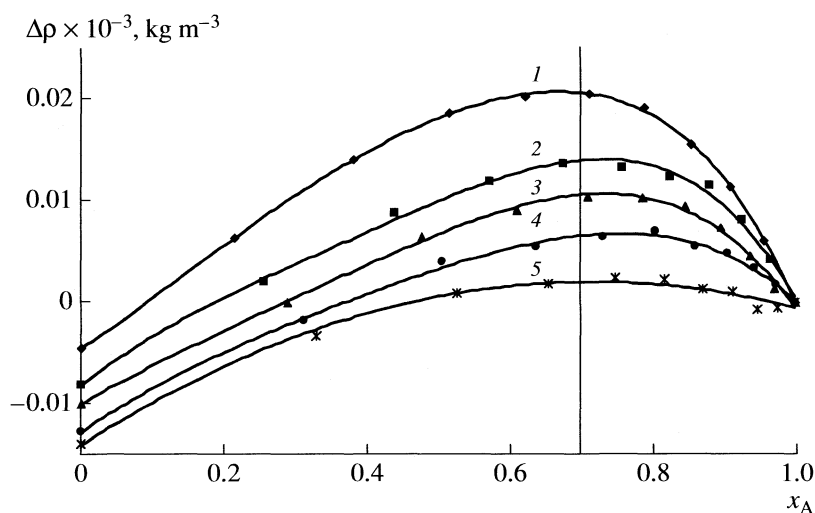


Fig. 3. Density Differences ($\Delta\rho$) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + monoalkanol (C) mixtures with mole fraction of water (x_A) at 298.15 K, notes see Fig. 1.

of the hydrogen bonds formed between the molecules of the components of the mixture—producing an increasing in size of the resulting molecular package, which legally implies rise in viscosity. After reaching the maximum viscosity, it decreases on subsequent addition of more water, as the latter tends to approach the viscosity of water.

Such characteristics in the viscosity versus composition curve is a manifestation of specific interaction [30] between the unlike molecules, predominated by hydrogen bonding interaction. It can be concluded that the affinity of monoalkanols molecules towards N,N-

dimethylformamide (DMF) molecules in the presence of water is enhanced by the following order, MeOH > EtOH > 1-PrOH > 1-BuOH > 1-PentOH. Similar results were also reported earlier [5, 24, 29, 38].

In Fig. 3 $\Delta\rho$ versus x_A behavior similar to the previous figure thus reflecting the relation between viscous synergy and volume contraction [6]. This fact can be explained in terms of electrostriction as a consequence of solvent molecules is accommodated in the void space left in the packing of dispersed solvent molecules. Similar results were reported by some authors earlier [5, 12, 29, 38].

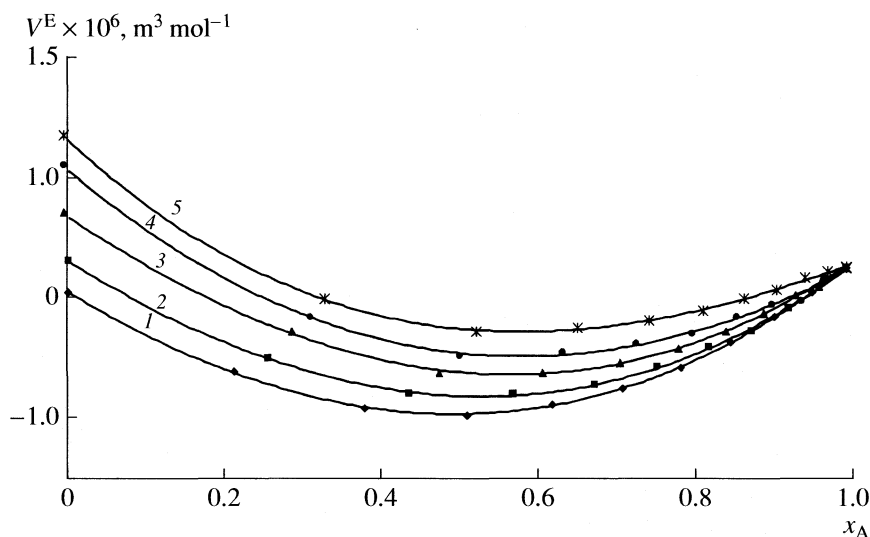


Fig. 4. Excess molar volumes (V^E) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + monoalkanol (C) mixtures with mole fraction of water (x_A) at 298.15 K; notes see Fig. 1.

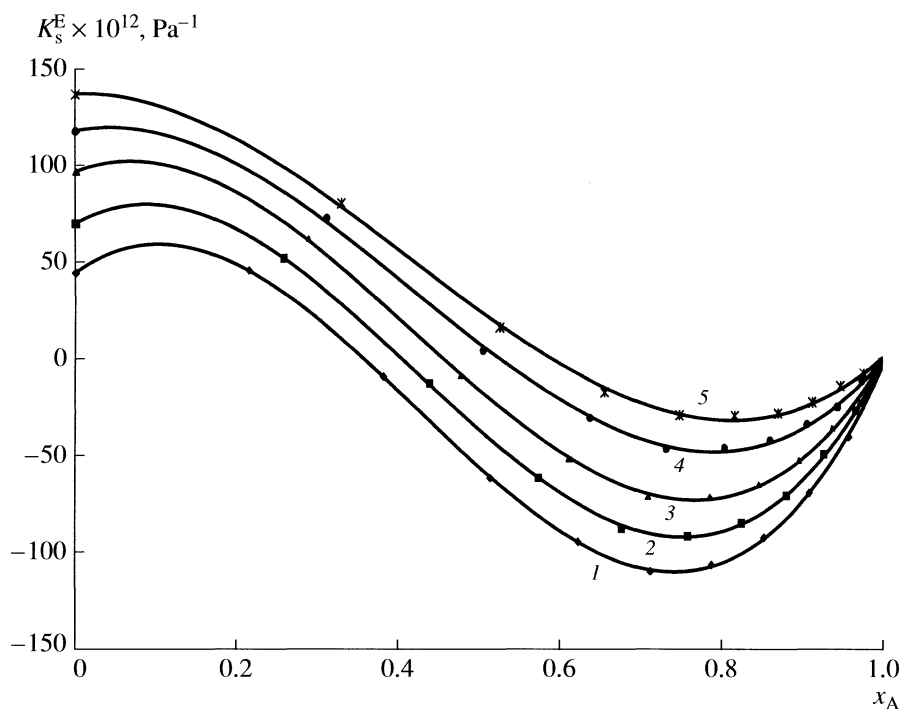
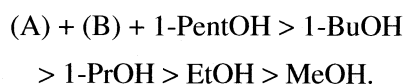


Fig. 5. Excess isentropic compressibility (K_s^E) of water (A) + N,N-dimethylformamide (B) + monoalkanol (C) mixtures with mole fraction of water (x_A) at 298.15 K; notes see Fig. 1.

Fig. 4 represents the V^E values for the five ternary mixtures under examination. In general, V^E is found to be negative throughout all the temperatures for all the ternary mixtures. However, the values at first decrease to minima and then increase with increasing x_A ; V^E decreases systematically from 298.15 to 318.15 K over the whole range of mole fractions. The five ternary mixtures show the minima at the same point i.e. at $x_A = 0.5$.

The estimated uncertainty for V^E is $\pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. The trend is:

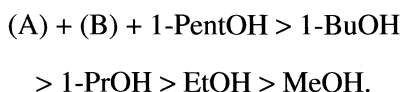


The negative V^E indicates the presence of strong molecular interaction between the components of the mixture. Several effects contribute to the value of V^E ,

such as [39]: dipolar interaction, interstitial accommodation and possible hydrogen bonded interactions between unlike molecules. The actual volume change would, therefore, depend on the relative strength of these three effects. It is known fact that as the number of C-atoms of the alkyl group increases, the electron releasing ability (+I effect) increases, thereby decreasing the polarity of the O---H bond of the monoalkanols. Consequently, MeOH having the highest polarity achieves the most favorable intermolecular H-bonded interactions with water and DMF. Moreover, its simple structure and smaller size leads to interstitial accommodation with others molecules more easily compared to the higher mono alcohols that have greater structural complexity. Similar results have been reported earlier [22, 40, 41].

Figure 5 predicts the curves for the ternary mixtures; K_s^E values decreases to attain a minima and then increases as the mole fraction of water increases and they also increase as the length of the molecular chain of the monoalkanols increases. However, the values attend a minima at $x_A = 0.70$ and thereafter increases for every mixture. The estimated uncertainty for K_s^E is $\pm 0.2 \text{ Pa}^{-1}$.

The K_s^E values follow the sequence:



The results can be qualitatively explained in terms (i) molecular interactions (ii) structural effects and (iii) geometrical fitting of component molecules into each other structure. Negative deviation in isentropic compressibility is an indication of strong interactions such as formation of hydrogen bonds, charge transfer complexes or strong dipole-dipole interactions between the component molecules. The more easily the molecules fit into each others structure, K_s^E values become more and more negative. Similar results have been reported by some authors earlier [24, 28, 38, 42, 43].

After a thorough study of the behavior of monoalkanols on aqueous DMF we get a clear idea about the type and amount of molecular interactions between them and also given us an idea about synergy. The lower monoalkanols are found to associate more with others molecules whereas self-association between the alcohol molecules was found to increase with increasing chain length.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Head, Department of Chemistry, University of North Bengal, Darjeeling for providing various facilities.

REFERENCES

- S.L. Oswal, H.S. Desai, *Fluid Phase Equilib.* **161**, 191 (1999).
- S.L. Oswal, H.S. Desai, *Fluid Phase Equilib.* **186**, 81 (2001).
- P. Dimitrios, P. Constantinos, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 202 (1995).
- G. Czechowski, B. Zywuicki, J. Jadzyn, *J. Chem. Eng. Data* **33**, 55 (1998).
- J.V. Herreraez, R. Belda, *J. Solution Chem.* **33**, 117 (2004).
- R. Belda, J.V. Herreraez, O. Diez, *Phys. Chem. Liquids* **42**, 467 (2004).
- R. Belda, J.V. Herreraez, O. Diez, *Phys. Chem. Liquids* **43**, 91 (2005).
- M.N. Roy, D.K. Hazra. *North Bengal Univ. Rev.* **8**, 54 (1997).
- C.R. Reid, B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*, Chap. 1, McGraw-Hill, New York (1998).
- C. Lafuente, B. Ginar, A. Villares, I. Gascon, P. Cea, *Int. J. Thermophys.* **25**, 1735 (2004).
- P.S. Nikam, L.N. Shirsat, M. Hasan, *J. Ind. Chem. Soc.* **77**, 244 (2000).
- M.N. Roy, A. Choudhury, A. Sinha, *J. Teach. Res. Chem.* **11**, 12 (2004).
- D.K. Hazra, M.N. Roy, B. Das, *Ind. J. Chem. Techn.* **1**, 93 (1994).
- M.N. Roy, A. Jha, R. Dey, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 1327 (2001).
- M.N. Roy, A. Sinha, B. Sinha, *J. Sol. Chem.* **34**, 1319 (2005).
- M.N. Roy, S.R. Choudhury, A. Jha, *J. Ind. Chem. Soc.* **79**, 623 (2002).
- M.N. Roy, A. Jha, A. Choudhury, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 291 (2004).
- M.N. Roy, B.B. Gurung, A. Choudhury, *J. Ind. Chem. Soc.* **81**, 1 (2004).
- D.D. Perrin, W.L.F. Armarego. *Purification of Laboratory Chemical*, 3rd Edn, Great Britain, (1988).
- J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley, New York (1986).
- A.K. Covington, T. Dickinson. *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Plenum, New York (1973).
- M.N. Roy, A. Sinha, *Phys. Chem. Liquids* **44**, 303 (2006).
- M.N. Roy, B. Sinha, A. Sinha, A. Jha, *J. Indian Chem. Soc.* **82**, 814 (2005).
- M.N. Roy, A. Sinha, *Fluid Phase Equilibria* **243**, 133 (2006).
- M.N. Roy, B.B. Guring, *Phys. Chem. Liquids* **1** (2006).
- David R. Lide, *CSIR Handbook of Chemistry and Physics*, 7th edn, (1990–1991).
- Horacio N. So'limo, Ana C., Go'mez Marigliano, *J. Chem. Eng. Data* **47**, 796 (2002).
- Pandharinath S., Nikam, Laxman N. Shirsat, Mehdi Hasan, *J. Chem. Eng. Data* **43**, 732 (1998).
- Mahendra Nath Roy., Biswajit Sinha, *Journal of Molecular Liquids* **133**, 89 (2007).

30. M.N. Roy, M. Das, *Physics and Chemistry of Liquids* **44**, 663 (2006).
31. G. Kalentunc-Gencer, M. Peleg. *J. Texture Studies*. **17**, 61 (1986).
32. J. Pellicer. *Aplicaciones a Las Industrias Alimentarias Quinica-Farmacuticas*, Valencia, Spain, October (1997).
33. N.K. Howell, *Proceedings of the 7th Intern. Conf, Wales*, (1993).
34. S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring. *The Theory of Rate Process*, McGraw-Hill, New York, 514 (1941).
35. Z. Atik. *J. Solution Chem.* **33**, 1447 (2004).
36. C. Lafuente, B. Giner, A. Villares, I. Gascon, P. Cea. *Int. J. Thermophys.* **25**, 1735 (2004).
37. C.H. Tu, H.C. Ku. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 608 (2005).
38. M.N. Roy, B. Sinha. *J. Molecular Liq*, **133**, 89 (2007).
39. P.S. Nikam, S.J. Kharat. *J. Chem. Eng. Data* **50**, 455 (2005).
40. P. Brocos, E. Calvo, A. Pineiro, R. Bravo, and A. Amigo, *J. Chem. Eng. Data* **44**, 1341 (1999).
41. A. Amigo, R. Bravo, and M. Pintos, *J. Chem. Eng. Data* **38**, 141 (1993).
42. C. Lafuente, B. Ginar, A. Villares, I. Gascon, P. Cea, *Int. J. Thermophys.* **25**, 1735 (2004).
41. I. Gascon, S. Martin, P. Cea, M.C. Lopez, F.M. Royo, *J. Solution Chem.* **31**, 905 (2002).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+$
($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_{13}\text{H}_9$) С МОЛЕКУЛОЙ ЭТИЛЕНА.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

© 2009 г. Л. Ю. Устынюк*, Э. А. Фушман**, С. С. Лалаян**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: Leila_Ust@mail.ru

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Москва

Поступила в редакцию 08.07.2008 г.

Метод функционала плотности (DFT) использован для исследования газофазных реакций катионов $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ (где $\text{Cr}^* = \text{Cr} = \text{C}_5\text{H}_5$ (1), $\text{Me}_5\text{Cr} = \text{C}_5\text{Me}_5$ (2), $\text{Flu} = \text{C}_{13}\text{H}_9$ (3)) с молекулой этилена: $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+ \longrightarrow \text{Cr}_2^*\text{ZrAllyl}^+ + \text{H}_2$. Показано, что в газовой фазе реакционная способность катионов $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ по отношению к молекуле этилена уменьшается в ряду $1 > 3 \approx 2$. Установлено, что замещение в Cr-кольце уменьшает реакционную способность катионов $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ по отношению к молекуле этилена, в соответствии с экспериментальными данными о сравнительной реакционной способности комплексов 1 и 3. Величины двух основных энергетических барьеров на пути реакции (образования связи C–C, приводящего к первичному продукту $\text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+$, и гидридного сдвига, приводящего к вторичному продукту $\text{Cr}_2^*\text{Zr}(\text{H}_2)\text{Allyl}^+$) меняются антибатно в ряду исследованных соединений. В случае Flu (3) величины этих барьеров близки, в других случаях образование связи C–C связано с преодолением более высокого энергетического барьера. При сопоставлении полученных результатов с данными по активности цирконоценовых катализаторов в реальных каталитических системах полимеризации этилена сделан вывод о том, что свойства каталитического центра изменяются радикально при переходе от модельной реакции в газовой фазе к реальной каталитической системе.

Полимеризация олефинов на металлоценовых катализаторах составляет предмет одной из наиболее важных областей металлокомплексного катализа. Некоторое время считалось [1–3] (см. также ссылки в работах [2, 3]), что активная частица, катализирующая полимеризацию олефинов, представляет собой свободный катион. В последнее десятилетие представление о свободных катионах как активных центрах постепенно уступило место концепции ионных пар [3–9], которая учитывает присутствие противоиона и его влияние на механизм и кинетику полимеризации. Ионные пары образуются в результате взаимодействия металлоценового комплекса $\{\text{L}\}\text{MX}_2$ (M – переходный металл, L – лиганд, X – алкил или галоген) с сокатализатором-активатором, представляющим собой, как правило, соединение алюминия или бора. Они могут быть тесными (контактными) или рыхлыми (разделенными), в зависимости от энергии взаимодействия между их компонентами [6].

Хотя в качестве моделей для теоретических исследований ранее обычно использовался изолированный катион в газовой фазе, экспериментальные данные в основном относятся к двухком-

понентным каталитическим системам, в которых реакция проводится в растворителе или в среде мономера. Исключение составляют работы [10–12], в которых кинетика взаимодействия катионов $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ ($\text{Cr}^* = \text{Cr} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{Flu} = \text{C}_{13}\text{H}_9$ и др.) с этиленом исследована с использованием метода масс-спектрометрии. Полученные в этих работах данные позволяют напрямую сопоставить их с теоретическими исследованиями изолированных катионов $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ в газовой фазе. По данным [10], при низких давлениях (при которых не наблюдаются продукты внедрения второй и более молекул этилена) константа скорости реакции $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ с этиленом составляет $3.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, в то время как для Flu она была оценена как $\leq 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

На основании исследования изотопных эффектов в реакции $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ с дейтероэтиленом было показано [11], что вторичные процессы, а именно, дегидрирование первичного продукта внедрения $\text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+$ вносят определяющий вклад в кинетику взаимодействия. Нашей целью было

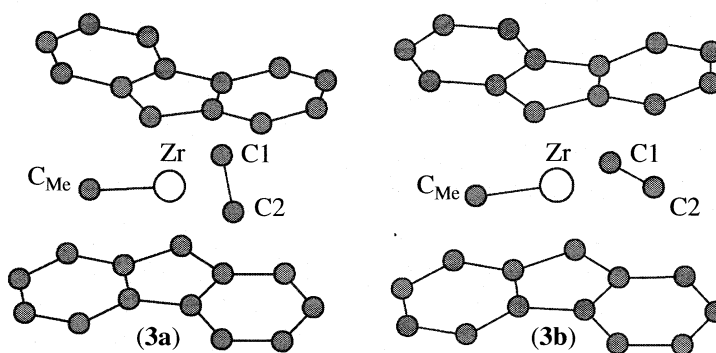


Рис. 1. Изомеры комплекса $\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3^+$.

установить, как меняются свойства катиона $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}^+$ в зависимости от структуры лиганда Cp^* и как это влияет на энергетический профиль реакции этого катиона с молекулой этилена на стадии внедрения (образования связи C–C) и при последующих превращениях первичного продукта $\text{Cp}_2^*\text{ZrPr}^+$. Был детально изучен энергетический профиль взаимодействия цирконоценовых катионных комплексов $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}^+$, где $\text{Cp}^* = \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ (1), $\text{Me}_5\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$ (2), $\text{Flu} = \text{C}_{13}\text{H}_9$ (3), с этиленом.

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием программы “Природа” [13], функционала плотности PBE [14], включающего градиент электронной плотности, и орбитальных базисов TZ2p функций гауссова типа. Ранее этот метод был использован в работах [15, 16]. С помощью псевдопотенциалов (ECP) [17–19] описаны 28 электронов внутренних оболочек для Zr и два – для C. Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию молекулы. Тип стационарных точек определялся на основе расчетов вторых производных энергии по координатам и анализа колебательных спектров. Термодинамические характеристики рассчитаны в приближении гармонического осциллятора – жесткого ротатора – идеального газа для температуры 298.15 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время общепринято, что взаимодействие олефина с комплексом переходного металла, в том числе катионным, включает две основные стадии (схема 1): обратимую координацию молекулы олефина с образованием π -комплекса (I) и ее последующее внедрение по σ -связи пере-

ходный металл–углерод (II). Рассмотрим детально эти стадии применительно к исследованным системам.

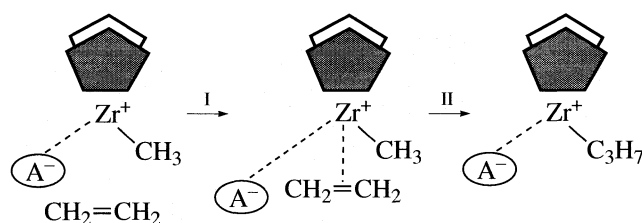


Схема 1.

1. Присоединение этилена к катионам $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}^+$ (1–3)

Оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии аддуктов катионов $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}^+$ (1–3) ($\text{Cp}^* = \text{Cp}$ (1), Me_5Cp (2), Flu (3)) с этиленом. На поверхности потенциальной энергии системы локализованы два энергетических минимума, соответствующие двум изомерам (a и b), которые различаются положением молекулы C_2H_4 в координационной сфере Zr. Структуры изомеров 3a и 3b представлены на рис.1 (атомы H на рис. 1 не показаны). В структурах типа a (3a на рис. 1) атомы C молекулы C_2H_4 развернуты в сторону Cp^* -лигандов, в структурах типа b (3b на рис. 1) – максимально удалены от Cp^* -лигандов. В случае катиона 1 энергетический минимум, соответствующий изомеру b, локализовать не удалось. В других случаях изомеры a и b имеют близкие энергии (табл. 1), и их существование, по-видимому, связано с возможностью свободного вращения этилена в координационной сфере Zr.

Сканирование зависимости энергии системы от расстояний Zr–C1 и Zr–C2 от атома циркония до атомов углерода молекулы этилена показало, что во всех случаях присоединение этилена происходит безбарьерно. На рис. 2 приведена зависимость энергии системы 1 + C_2H_4 от расстояний

Zr–C1 и Zr–C2, которые были заданы равными и не менялись в ходе оптимизации геометрии для каждой отдельной точки на рис. 2. Расстояния C1–C2 в координированной молекуле этилена для всех аддуктов лежат в диапазоне 1.35–1.36 Å (табл. 1). Они лишь незначительно увеличены по сравнению с этим расстоянием в изолированной молекуле (1.34 Å).

С точки зрения геометрии, основное отличие аддуктов с этиленом, образованных катионами **2** и **3**, от соединения **1a** состоит в следующем. В **1a** расстояния от атомов C1 и C2 до атома Zr совпадают, в то время как в остальных случаях они заметно различаются как для комплексов **a**, так и для комплексов **b** (табл. 1). Можно полагать, что различие обусловлено стерическими затруднениями, создаваемыми объемными лигандами – Me₅Cp и Flu. Это обстоятельство приводит также к различию в величинах термодинамических характеристик стадии присоединения этилена к катиону **1** и к катионам **2** и **3**. Присоединение этилена сопровождается наиболее существенным понижением энергии системы ΔE в случае **1** (табл. 1). Энергия Гиббса (ΔG₂₉₈) для катионов **2** и **3** положительна (6 и 1 ккал/моль для образования **2b** и **3b** соответственно), в то время как для **1** отрицательна (–8 ккал/моль). Это свидетельствует о том, что термодинамическая устойчивость аддуктов с C₂H₄ уменьшается в ряду **1** ≫ **3** > **2**.

Выполненные ранее расчеты [20] (и ссылки в этой работе) для системы **1** + C₂H₄ с использованием неэмпирических методов MP2/RHF, MP3/RHF, MP4SDQ/RHF, CCSD/RHF дали величины энергии присоединения молекулы этилена к катиону **1** от –25.4 до –29.9 ккал/моль. Расчеты, выполненные в рамках метода DFT [20, 21] (и ссылки в ра-

боте [20]), привели к значениям ΔE для той же системы от –22.9 до –14.7 ккал/моль.

2. Внедрение координированной молекулы этилена по связи Zr–Me в комплексах

Cp₂*Zr(C₂H₄)Me⁺ (**1a**, **2b** и **3b**)

Координированная молекула этилена внедряется по связи Zr–C_{Me} через четырехцентровые переходные состояния **1c**, **2c** и **3c** для Cp* = Cp, Me₅Cp и Flu соответственно (схема 2). Оптимизированы геометрии переходных состояний ПС^{внедр} (**1–3c**) и рассчитаны их энергетические характеристики (табл. 2, 3). В переходных состояниях **1–3c** для всех катионов увеличиваются расстояния C1–C2 в молекуле этилена (на 0.06–0.07 Å по сравнению с этим расстоянием в свободном этилене и на 0.05–0.06 Å по сравнению с этими расстояниями в комплексах **1a**, **2b** и **3b** (табл. 1 и 2)). Увеличиваются также длины связи Zr–C_{Me} по сравнению с комплексами **1a**, **2b** и **3b** (на 0.04 Å для **1**, на 0.03 Å для **2** и на 0.06 Å для **3**). Расстояния от атома Zr до атомов углерода молекулы этилена заметно уменьшаются (на 0.12–0.36 Å) по сравнению с Zr–C1 и Zr–C2 в комплексах **1a**, **2b** и **3b**. Во всех случаях в ПС^{внедр} положение молекулы C₂H₄ в координационной сфере Zr приблизительно такое же, как в соответствующем изомере **b** (**1c**, рис. 3). При этом молекула этилена практически лежит в плоскости, образуемой атомами Zr, C_{Me} и H_a и равноудаленной от плоскостей Cp*-лигандов. Поскольку в ПС^{внедр} положение молекулы C₂H₄ в координационной сфере Zr приблизительно такое же как в изомере **b**, в случае **1a** происходит соответствующий разворот молекулы этилена.

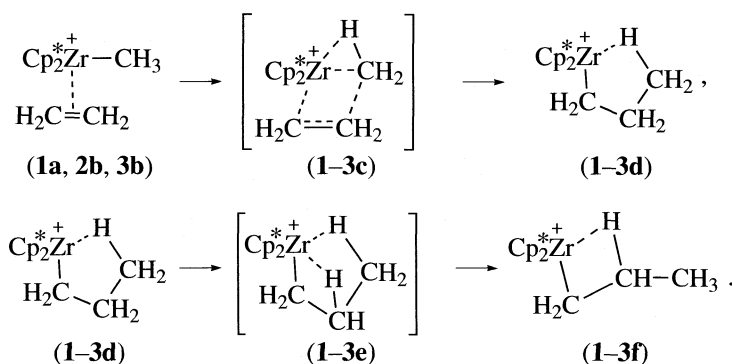


Схема 2.

Характерной особенностью ПС^{внедр} (**1–3c**) является заметное α-агостическое искажение метильной группы, связанной с Zr (в изолированных катионах **1–3** и их аддуктах с этиленом оно не на-

блюдается). Об этом, в частности, свидетельствует существенное уменьшение угла Zr–C_{Me}–H_a (от 104–108° в свободных катионах **1–3** и их аддуктах с C₂H₄ до 70–73° в ПС^{внедр} (табл. 2)). Образование

Таблица 1. Избранные расстояния (Å) и углы (град) в аддуктах этилена с катионами **1–3** и энергии их образования (ккал/моль)

Комплекс	Катион	$-\Delta E$	ΔG_{298}	Zr–C1	Zr–C2	C1–C2	Zr–C _{Me}	C _{Me} –Zr–C1–C2
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	1a	20.2	–8	2.79	2.79	1.35	2.27	94.0
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	2a	9.3	8	2.75	2.72	1.36	2.28	94.2
	2b	9.8	6	2.86	2.76	1.35	2.28	154.0
$\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	3a	11.0	2	2.83	2.69	1.35	2.24	103.3
	3b	11.9	1	2.85	2.73	1.35	2.25	149.5

Таблица 2. Избранные расстояния (Å) и углы (град) в переходных состояниях **1–3c** внедрения координированной молекулы этилена по связи Zr–C_{Me} в катионах $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$

ПС	Zr–C1	Zr–C2	Zr–C _{Me}	Zr–H _a	C _{Me} –C1	C _{Me} –H _a	C1–C2	Zr–C _{Me} –H _a
1c	2.67	2.43	2.31	2.19	2.23	1.14	1.41	69.6
2c	2.67	2.44	2.31	2.21	2.25	1.14	1.40	70.8
3c	2.67	2.38	2.31	2.27	2.29	1.13	1.40	73.5

α -агостической связи является хорошо известной особенностью ПС реакции внедрения молекулы олефина по связи переходный металл–углерод (например, [22, 23]).

Рассчитанные величины энергетических барьеров реакции внедрения **1–3c** (энергии ПС^{внедр} относительно энергий аддуктов с этиленом **1a**, **2b**, **3b**) представлены в табл. 3. Величина энергетического барьера ΔE^\ddagger реакции **1a** \rightarrow **1d** (схема 2) составляет 3.4 ккал/моль, а $\Delta G_{298}^\ddagger = 4$ ккал/моль (табл. 3). Выполненные другими авторами расчеты в рамках метода DFT [20, 21] (и ссылки в работе [20]) для системы **1** + C_2H_4 дали величины ΔE^\ddagger от 0.7 до 8.0 ккал/моль. Расчеты с использованием других методов (MP2/RHF, MP3/RHF, MP4SDQ/RHF, CCSD/RHF) [20] привели к величинам 11.7–12.2 ккал/моль. Рассчитанные нами барьеры внедрения ΔE^\ddagger (ΔG_{298}^\ddagger) (относительно промежуточного комплекса) составляют 0.7 (3) и 3.9 (6) ккал/моль для катионов **2** и **3** соответственно, т.е. они уменьшаются в ряду **3** > **1** > **2**.

Релаксация переходных состояний **1–3c** в направлении реагентов приводит к исходным комплексам **1a**, **2b** и **3b** для $\text{Cr}^* = \text{Cr}$, Me_5Cr и Flu соответственно. В случае незамещенной системы (Cr) релаксация сопровождается разворотом молекулы этилена в координационной сфере циркония. Релаксация переходных состояний **1–3c** в направлении продуктов приводит к γ -агостическому цирконий-пропильному соединению **1–3d**. Этот продукт легко изомеризуется в термодинамически более устойчивый β -агостический катион **1–3f** (схема 2). Превращения такого типа известны

(например, [24]) и связаны с преодолением незначительных энергетических барьеров (**1–3e** на схеме 2). Энергетический профиль дальнейших превращений соединения **1d** представлен на рис. 4.

Как видно из рис. 4 и данных табл. 3, комплексы **1–3f** являются наиболее термодинамически устойчивыми продуктами взаимодействия. В неравновесных условиях (низкие давления в камере масс-спектрометра [10, 11]) они могут избавиться от избыточной колебательной энергии только путём диссоциации на две частицы. В работе [10] в этих условиях экспериментально наблюдалось образование аллильных продуктов состава $\text{Cr}_2^*\text{ZrAllyl}^+$ и молекулярного водорода. Повышение давления этилена приводит к увеличению числа соударе-

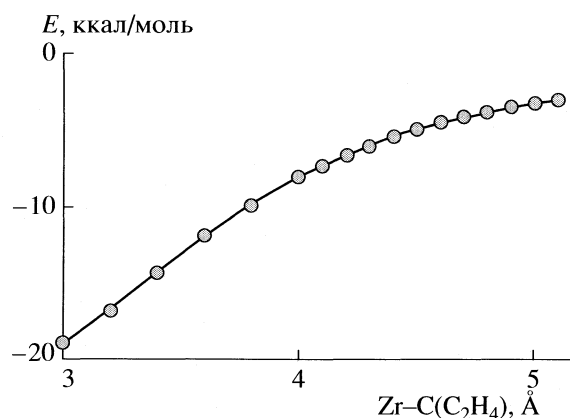

Рис. 2. Энергетический профиль присоединения молекулы этилена к катиону $\text{Cr}_2^*\text{ZrMe}^+$ (**1**).

Таблица 3. Термодинамические параметры (ккал/моль) интермедиатов, переходных состояний, а также первичных и вторичных продуктов реакции Cr^*ZrMe^+ с молекулой этилена

Продукт	Превращение	ΔE	ΔH_{298}	ΔG_{298}
1a	$\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	-20.2	-18.4	-8
1c	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	3.4	3.0	4
1c	$\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	-16.8	-15.5	-4
1f	$\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \beta\text{-Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+$	-34.1	-31.5	-19
1k	$\beta\text{-Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	13.2	9.2	11
1k	$\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	-20.8	-22.3	-8
1m + H₂	$\beta\text{-Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	18.9	13.5	5
1m + H₂	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H}_2)\text{C}_3\text{H}_5^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	9.2	6.4	-3
1m + H₂	$\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	-15.2	-17.9	-14
2a	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow (\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	-9.8	-7.9	6
2c	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	0.7	0.5	3
2c	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	-9.1	-7.4	9
2f	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \beta\text{-(Me}_5\text{Cr)}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+$	-27.8	-24.7	-9
2k	$\beta\text{-(Me}_5\text{Cr)}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	16.8	12.6	14
2k	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	-11.0	-12.1	5
2m + H₂	$\beta\text{-(Me}_5\text{Cr)}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow (\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	19.0	13.4	4
2m + H₂	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{Zr}(\text{H}_2)\text{C}_3\text{H}_5^+ \longrightarrow (\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	5.8	3.0	-8
2m + H₂	$(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow (\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	-8.8	-11.3	-5
3a	$\text{Flu}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Flu}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+$	-11.9	-10.5	1
3c	$\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	3.9	3.5	6
3c	$\text{Flu}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{внедр}}$	-8.0	-7.0	7
3f	$\text{Flu}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \beta\text{-Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+$	-27.5	-25.0	-12
3k	$\beta\text{-Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	21.3	16.8	19
3k	$\text{Flu}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{PC}^{\text{ГC2}}$	-6.2	-8.2	6
3m + H₂	$\beta\text{-Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7^+ \longrightarrow \text{Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	18.0	12.5	5
3m + H₂	$\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{H}_2)\text{C}_3\text{H}_5^+ \longrightarrow \text{Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	2.2	-0.3	-10
3m + H₂	$\text{Flu}_2\text{ZrMe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Flu}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	-9.5	-12.5	-8

Примечание. Для $\text{Cr}^* = \text{Me}_5\text{Cr}$ и Flu приведены данные для комплексов типа **b**, характеризующихся более низкими энергиями.

ний и, как следствие, к стабилизации $\text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+$ и появлению продуктов внедрения второй и последующих молекул этилена [12].

3. Превращения первичного продукта $\text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+$

Механизм образования продуктов $\text{Cr}_2^*\text{ZrAllyl}^+$ и H_2 ранее обсуждался в [11]. Предположено, что они образуются в результате диссоциации комплекса $\text{Cr}_2^*\text{Zr}(\text{H}_2)\text{Allyl}^+$. На схеме 3 представлен исследованный нами в настоящей работе механизм образования $\text{Cr}_2^*\text{Zr}(\text{H}_2)\text{Allyl}^+$ (**1-3l**) из $\text{Cr}_2^*\text{ZrPr}^+$ (**1-3f**). Комплексы **1-3l** образуются из **1-3f** в три стадии (схема 3). Первая и последняя представля-

ют собой реакции гидридного сдвига (ГС1 и ГС2 соответственно), вторая стадия – изомеризацию промежуточного комплекса **1-3h**. Структуры переходных состояний (**1-3g**, **1-3i** и **1-3k**) для первой, второй и третьей стадий превращения (схема 3) приведены на рис. 3. На первой стадии (ГС1) мигрирует атом водорода при β -атоме углерода (Н1 на рис. 3) с образованием гидрида Zr с координированной молекулой пропилена (**1-3h**). На второй стадии молекула пропилена смещается в координационной сфере атома циркония, и возникает короткий внутримолекулярный контакт Zr–H с одним из трех атомов водорода метильной группы пропилена (Н2 на рис. 3). На третьей стадии (ГС2) атом Н2 мигрирует к атому Н1 с образованием координированной молекулы водорода

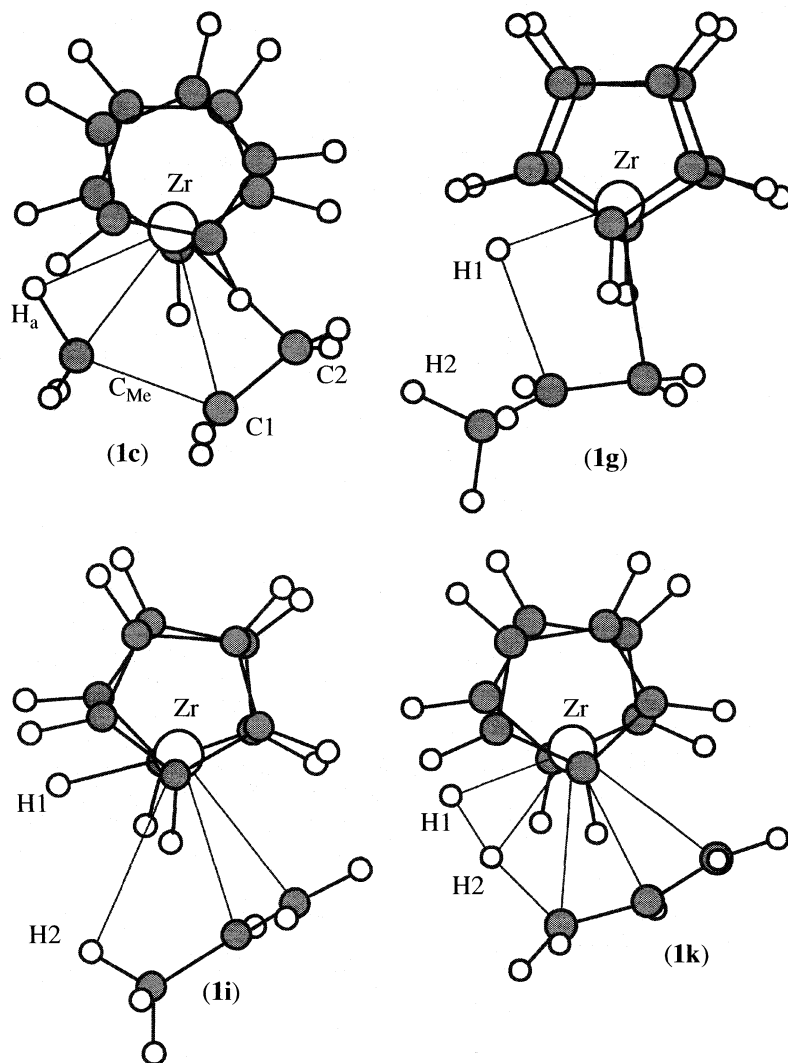


Рис. 3. Структуры переходных состояний 1c, 1g, 1i и 1k.

и аллильного фрагмента. Энергетические барьеры, соответствующие этим стадиям (1-3g, 1-3i и 1-3k), близки (рис. 4). Во всех трех случаях именно 1-3k характеризуется наивысшей энергией из трех переходных состояний (1-3g, 1-3i и 1-3k). Диссоциация комплексов 1-3l протекает безактивационно и приводит к $\text{Cp}_2^*\text{ZrAllyl}^+$ (1-3m) и свободной молекуле водорода. На рис. 5 приведена зависимость энергии системы $1\text{m} + \text{H}_2$ от расстояний Zr-H1 и Zr-H2, которые были заданы равными не менялись в ходе оптимизации геометрии для каждой отдельной точки на рис. 5.

Как следует из рис. 4 и 5 и данных табл. 3, диссоциация комплексов 1-3l на 1-3m и H_2 сопровождается увеличением энергии (на 2-9 ккал/моль). Тем не менее, этот процесс связан с увеличением энтропии системы, что приводит к отрицательным величинам ΔG_{298} для этого процесса (-3, -8 и

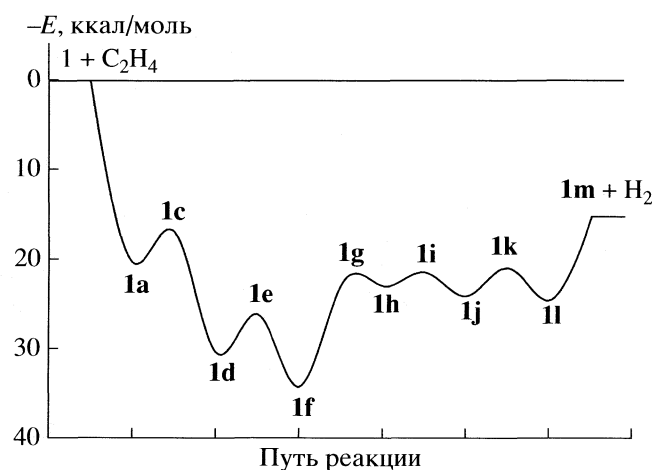


Рис. 4. Полный энергетический профиль взаимодействия 1 с молекулой этилена и превращений первичного продукта реакции внедрения 1d.

–10 ккал/моль для **1**, **2** и **3** соответственно). Сумма энергий Гиббса не взаимодействующих продуктов (**1–3m** и H_2) составляет –14, –5 и –8 ккал/моль относительно суммы энергий Гиббса не взаимодействующих реагентов (**1–3** и C_2H_4) и 5, 4 и 4 ккал/моль относительно энергии Гиббса глобального энергетического минимума (**1–3f**) на пути реакции.

В табл. 3 представлены энергии и энергии Гиббса ΔG_{298} переходных состояний **1–3c** (ПС^{внедр}) и **1–3k** (ГС2), рассчитанные относительно уровня соответствующих энергий не взаимодействующих реагентов (**1–3** + C_2H_4). Величина энергетического барьера **1–3k** миграции атома водорода (ГС2), так же как и величина энергетического барьера **1–3c** образования связи C–C (ПС^{внедр}) зависит от структуры лиганда Cr^* и меняется в ряду $3 \approx 2 > 1$. Из данных табл. 3 видно, что энергии и энергии

Гиббса **1–2k** оказываются ниже, чем энергия переходных состояний **1–2c**, а энергия **3k** – выше, чем энергия **3c**. Энергии Гиббса **3c** и **3k** близки. Таким образом, соотношение энергий двух основных барьеров на пути реакции (**1–3c** и **1–3k**) зависит от структуры Cr^* . Величины барьеров **1–3c** и **1–3k** меняются антибатно в ряду исследованных соединений.

Таким образом, данные расчёта свидетельствуют о том, что глобальный энергетический максимум на пути реакции $Cr_2^*ZrMe^+$ с молекулой этилена соответствует переходному состоянию образования связи C–C (**1–3c**). Величины энергий $\Delta G_{298}^\#$ (**1–3c**), рассчитанные относительно суммы энергий Гиббса не взаимодействующих реагентов, составляют –4, 9 и 7 ккал/моль для систем **1**, **2** и **3** соответственно.

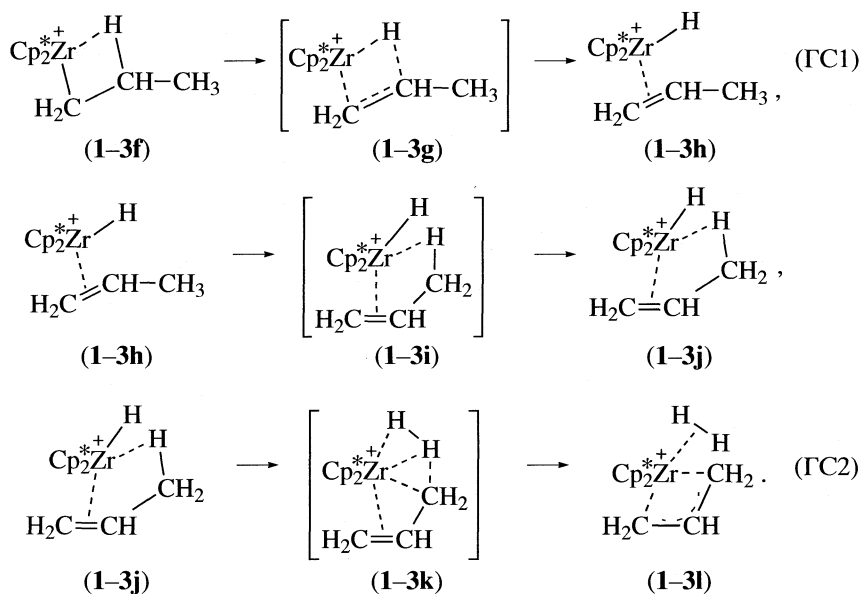


Схема 3.

В случае **Cr** (**1**) энергии и энергии Гиббса всех переходных состояний на пути реакции лежат ниже уровня суммы соответствующих энергий реагентов (**1** + C_2H_4) и в неравновесных условиях процесс можно считать безактивационным (табл. 3). Следует ожидать, что при низких давлениях образование продукта **1m** должно происходить с высокой эффективностью. Последний вывод соответствует данным эксперимента [10], а именно, константа скорости реакции $Cr_2^*ZrMe^+$ с этиленом составляет $3.4 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$. Константа скорости безактивационной бимолекулярной реакции, рассчитанная в предположении, что каждое столкновение реагентов приводит к продуктам, составляет $\sim 10^{12} M^{-1} s^{-1}$. В случаях **2** и **3** энергетические ба-

рьеры **2–3c** и **2–3k** характеризуются более высокими энергиями ΔG_{298} , чем не взаимодействующие реагенты (табл. 3), поэтому для них следует ожидать значительно более низких скоростей реакции по сравнению с **1**. Действительно, эффективная константа скорости реакции **3** с молекулой этилена [10], по крайней мере, на 3 порядка меньше, чем в случае **1**.

С другой стороны, известно [25], что система на основе пентаметилзамещенного производного Zr ($Cr^* = C_5Me_5$) более активна в полимеризации этилена, чем незамещенная система ($Cr^* = C_5H_5$). Все это свидетельствует о том, что свойства каталитического центра (в первую очередь электрофильность) изменяются радикально при переходе от модельной реакции в газовой фазе к реальной

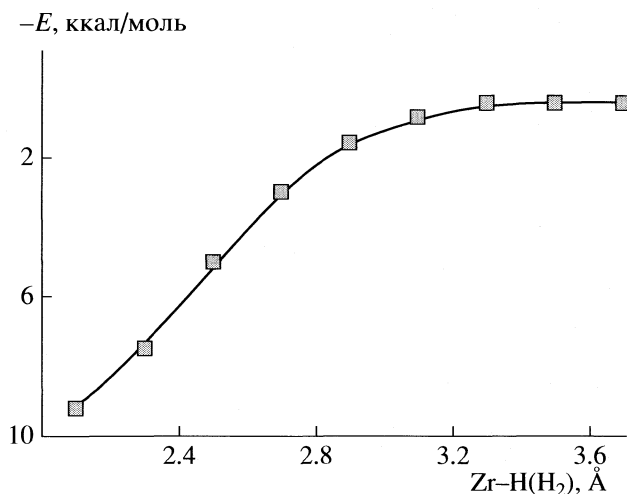


Рис. 5. Энергетический профиль диссоциации цирконий-аллильного комплекса II с образованием аллильного комплекса Im и свободной молекулы водорода.

каталитической системе. Мы полагаем, что это связано с эффектом присутствия противоиона и сольватационными эффектами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зефирова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 3. С. 599.
2. Kim I., Jordan R.F. // Polymer Bulletin. 1997. V. 39. P. 325.
3. Chen E. Y.-X., Marks T.J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
4. Bochmann M. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3982.
5. Stahl N.G., Salata M.R., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 31. P. 10898.
6. Zuccaccia C., Stahl N.G., Macchioni A. et al. // Ibid. 2004. V. 126. № 5. P. 1448.
7. Chan M.S.W., Ziegler T. // Organometallics. 2000. V. 19. № 24. P. 5182.
8. Xu Z., Vanka K., Firman T. et al. // Ibid. 2002. V. 21. № 12. P. 2444.
9. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N. // Ibid. 2001. V. 20. № 25. P. 5375.
10. Alameddin N.G., Ryan M.F., Eyster J.R. et al. // Ibid. 1995. V. 14. № 11. P. 5005.
11. Richardson D.E., Alameddin N.G., Ryan M.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11244.
12. Feichtinger D., Plattner A., Chen P. // Ibid. 1998. V. 120. № 28. P. 7125.
13. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1453.
16. Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А., Разави А. // Кинетика и катализ. 2006. V. 47. № 2. С. 215.
17. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
18. Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
19. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
20. Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J. // Ibid. 2001. V. 20. № 19. P. 4006.
21. Silanes I., Ugalde J.M. // Ibid. 2005. V. 24. № 13. P. 3233.
22. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Ziegler T. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 51. P. 12793.
23. Leclerc M.K., Brintzinger H.H. // Ibid. 1995. V. 117. № 5. P. 1651.
24. Yoshida T., Koga N., Morokuma K. // Organometallics. 1995. V. 14. № 2. P. 746.
25. Stovngeng J.A., Stokvold A., Thorshaug K., Rytter E. // Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1999. P. 274.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.779.07+544.252.24

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЗИРИДИНА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

© 2009 г. А. И. Збруев, В. Д. Паникарская, Н. А. Касян, Л. Н. Завора, Л. Н. Лисецкий,
С. М. Десенко, В. А. Чебанов

Национальная академия наук Украины, Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов",
Харьков

E-mail: zbruev@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 18.07.2008 г.

Изучены особенности фотоиндуцированных превращений производных 1,5-диарил-3,5а-дигидро-1*H*-азирено[1,2-с]имидазола в жидкокристаллических матрицах. В процессе облучения наблюдаются изменения полос поглощения в области 630 и 430 нм, которые в холестерической мезофазе сопровождаются сдвигом полосы селективного отражения в коротковолновую область. Полученные данные согласуются с представлениями о двустадийном характере исследуемых фотопревращений. Отмечены особенности протекания процесса в жидкокристаллической фазе по сравнению с кристаллами, полимерными дисперсиями и растворами.

Одним из перспективных направлений применения жидких кристаллов (ЖК) является их использование как модельных сред для изучения протекания различных химических реакций и физических процессов. В качестве примера можно отметить УФ-индуцированную трансформацию молекулярной структуры, приводящую к изменению шага холестерических и хиральных нематических систем [1–4], а также изменению физических свойств нематиков [5]. Подобный подход использован при разработке биоэквивалентных ЖК-сенсоров ионизирующего излучения [6] и применения ЖК-систем, допированных фоточувствительными добавками биологического происхождения, для целей биоэквивалентной УФ-дозиметрии [7–9].

Структурные превращения молекул в ЖК, как средах, обладающих специфическим надмолекулярным упорядочением, могут существенно отличаться от таковых в изотропных растворах. Ярким примером может служить влияние природы и фазового состояния ЖК-растворителя на термоиндуцированное превращение хромено[2,3-*q*]акридинон из хромоновой в окрашенную мероцианиновую форму [10].

Цель данной работы – изучение фотоиндуцированных превращений бициклических производных азиридина в ЖК-матрицах с различным типом надмолекулярного упорядочения и выяснение влияния жидкокристаллического фазового состояния на их протекание.

Известно [11–14], что дигидроазиреноимидазолы и другие соединения сходной структуры в кристаллическом состоянии обладают фотохромными свойствами: бесцветные или бледно-желтые в

темноте, при воздействии УФ-излучения или, в меньшей степени, видимого света, они приобретают окраску от желтой до темно-фиолетовой. В литературе процесс фотоокрашивания принято связывать с обратимым раскрытием азиридинового цикла с образованием глубококрасоченных азометиновых илидов [13, 14].

Для дигидроазиреноимидазолов предложен двустадийный механизм фотопревращений [15] с образованием глубококрасоченных частиц с максимумом поглощения ~630 нм, которые затем превращаются в слабоокрашенный фотопродукт, поглощающий в области 420–450 нм. При этом в кристаллическом состоянии первичный продукт фотопревращения относительно устойчив, в полистироле вторая стадия протекает за несколько десятков секунд (в том числе и в отсутствие облучения), а в растворе ее скорость при температуре ~20°C такова, что зафиксировать первичный фотопродукт не удается.

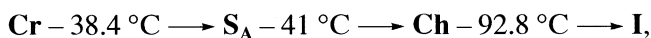
Учитывая такую существенную зависимость фотопревращений дигидроазиреноимидазолов от фазового состояния реакционной среды, представляло большой интерес исследовать эти процессы в жидкокристаллическом растворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ЖК-матрицы использована смесь коммерчески доступных холестерилалканоатов (общей структуры 3) следующего состава: холестерилпеларгонат – 35.8%, холестерилкапринат –

19.2%, холестерилкаприлат – 5.0%, холестерилвалерат – 40.0%, далее обозначаемая как **M**.

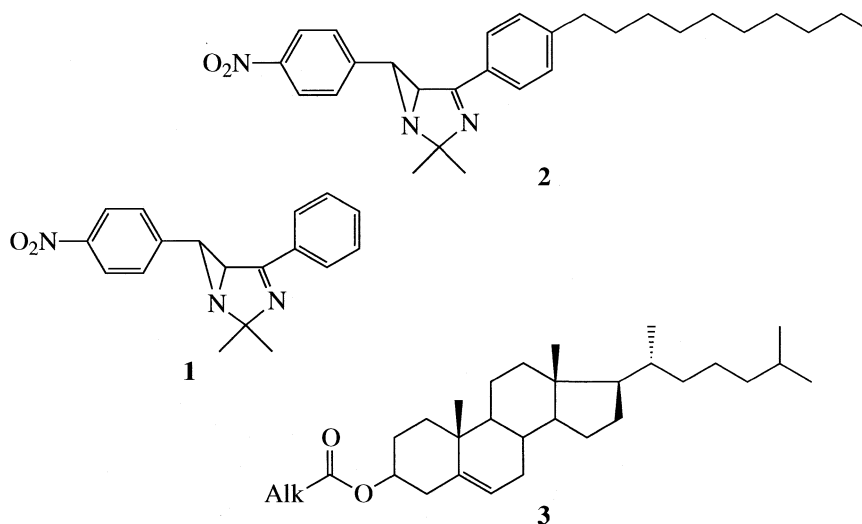
Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) получены на термоаналитической системе Mettler TA-3000 (Швейцария) в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 2 К/мин. По данным ДСК матрица испытывает следующие фазовые превращения:



где **Cr** – кристаллическая фаза, **S_A** – смектик А, **Ch** – холестерик, **I** – изотроп.

3,3-Диметил-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-3,5-дигидро-1*H*-азириено[1,2-*c*]имидазол **1** и 5-(4-децилфенил)-3,3-диметил-1-(4-нитрофенил)-3,5-дигидро-1*H*-азириено[1,2-*c*]имидазол **2** синтезированы по известной методике [16].

Структурные формулы **1** и **2**, а также холестерилалканоатов **3** приведены ниже:



Композиции из матрицы **M** и азиридинов **1** и **2** готовились методом растворения матрицы **M** (200 мг) и 1.5% добавки (3 мг) в бензоле (“ос.ч.”, 1 мл) с последующим упариванием растворителя на роторном испарителе и высушиванием в вакууме масляного насоса при температуре 30–40°C и периодическом перемешивании в течение 5–10 ч (до прекращения выделения пузырьков).

Электронные спектры поглощения и спектры селективного отражения холестерической мезофазы получены на спектрофотометре Hitachi-330 (Япония), оборудованного термостабилизируемой ячейкой. Спектрофотометрическую ячейку, состоящую из двух лейкосапфировых стекол, разделённых лавсановой прокладкой толщиной 50 мкм, заполняли ЖК-композицией методом капиллярного втягивания при $t < 50^\circ\text{C}$ аналогично [17–19]. Облучение жидкокристаллических композиций ультрафиолетом проводили при помощи лампы Экспресс А4 с длиной волны 365 нм. Облучение и измерения в смектической фазе проведены при 20°C, в холестерической – при 42°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор **M** в качестве матрицы для введения фотохромных допантов обусловлен возможностью исследования проявлений фотохромизма в

мезофазах с различным типом упорядочения – смектическим и холестерическим при температурах ниже 50°C, а также фотостабильностью **M** и отсутствием поглощения в ближней УФ-области. Исходя из данных ДСК, данная матрица обладает достаточно узким температурным интервалом существования смектической мезофазы. Однако, как и большинство подобных многокомпонентных композиций на основе эфиров холестерина, **M** имеет выраженную тенденцию к переохлаждению и стеклованию, что позволило проводить измерения в смектической фазе при комнатной температуре.

Исследования фотоиндуцированных превращений бициклических азиридинов в ЖК-матрицах начаты нами с соединения **1**. Попытки введения его в матрицу методом непосредственного растворения при нагревании выше температуры изотропного перехода сопровождались частичным разложением азиридина и утратой им фотохромных свойств. Указанные особенности усложняли процедуру растворения допанта в ЖК-матрице и приготовления ЖК-смесей традиционным способом [17, 18]. Поэтому растворение азиридина **1** проводили с использованием дополнительного растворителя (в данном случае бензола) с последующим его выпариванием.

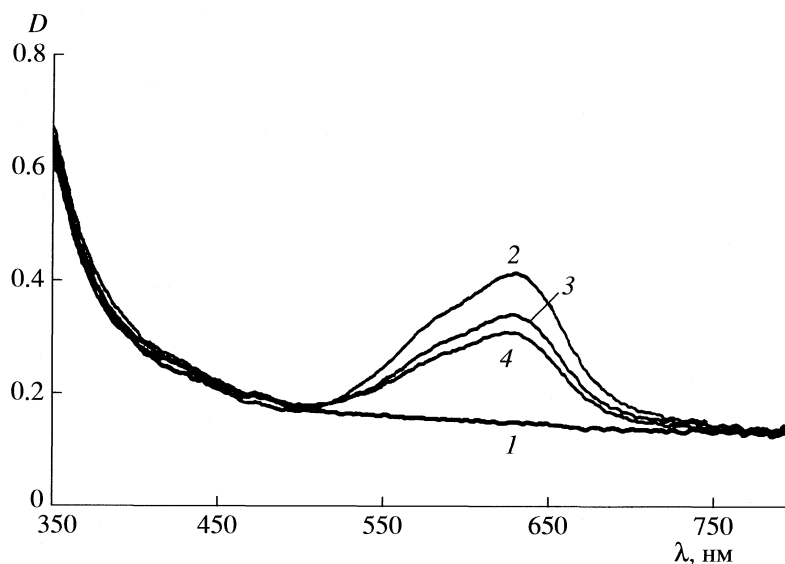


Рис. 1. Спектры поглощения **2** в смектической мезофазе **M** до облучения (**1**), после облучения (**2**) и при темновом хранении (**3** – 30 мин; **4** – 75 мин).

Однако исследуемая матрица с добавкой **1** (1.5%) в смектической фазе была термодинамически нестабильной, в связи с чем результаты измерений спектров поглощения характеризовались низкой воспроизводимостью. При хранении ЖК-композиции более 2 суток после откачки растворителя при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ соединение **1** проявляло значительную тенденцию к выкристаллизации из ЖК-раствора.

Последующие опыты проводились на соединении **2**, которое, предположительно, должно было обладать лучшей растворимостью в ЖК-матрицах типа **M**, чем азиридин **1**, за счет наличия длинноцепочечного углеводородного радикала ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). В процессе измерений, а также при хранении образцов визуально не было зарегистрировано выпадения кристалликов **2** в ЖК-матрице.

Нами проведены эксперименты, показавшие отсутствие химического взаимодействия молекул добавки **2** с компонентами матрицы в условиях УФ-облучения и при нагревании, поэтому полученные результаты мы будем объяснять лишь фотохимическими превращениями самого азиридина.

При УФ-облучении в течение 1 мин системы **M** + 1.5% **2** в смектической мезофазе наблюдается ее окрашивание в синий цвет за счет образования продукта фотоиндуцированного превращения азиридина **2**, обладающего характерной полосой поглощения с максимумом ~ 630 нм (рис. 1). При темновом хранении интенсивность этой полосы постепенно уменьшается; полное исчезновение окраски наблюдается через несколько суток. При продолжительном УФ-облучении происходит исчезновение синей окраски, соответствующее де-

градации пика на 630 нм, и появление нового пика поглощения в районе 400 нм, обуславливающего желтоватую окраску композиции. Фотохромные свойства при этом необратимо утрачиваются. Эти результаты аналогичны полученным нами ранее данным о поведении азиридинов в полистирольных пленках [15]. Общая картина изменений спектров поглощения системы **M** + 1.5% **1** в целом аналогична описанной выше для соединения **2**, однако соответствующие изменения выражены менее четко.

На рис. 2 представлены цветотемпературные характеристики матрицы **M** и системы **M** + 1.5% **2**, показывающие зависимость положения максимума полосы селективного отражения холестерической мезофазы от температуры (пунктиром показана часть графика для температур, при которых возможно разложение добавки, так как в этих условиях не наблюдается фотохромизма). Раскрутка холестерической спирали соответствует предпереходным явлениям вблизи фазового перехода из холестерической (**Ch**) в смектическую-А (**S_A**) фазу. Введение **2** в **M** снижает температуру фазового перехода **Ch** \rightarrow **S_A**, таким образом, можно сделать вывод о хотя бы частичной растворимости производного азиридина **2** в матрице. Это подтверждается и данными ДСК, по которым введение 1.5% **2** снижает температуру перехода **M** из кристаллической в смектическую фазу с 38.4 до 35.7 $^\circ\text{C}$.

В процессе облучения композиции в холестерической фазе при 42 $^\circ\text{C}$ и последующего темнового хранения в различных областях спектра наблюдались следующие изменения (рис. 3). Сразу после начала облучения появляется полоса по-

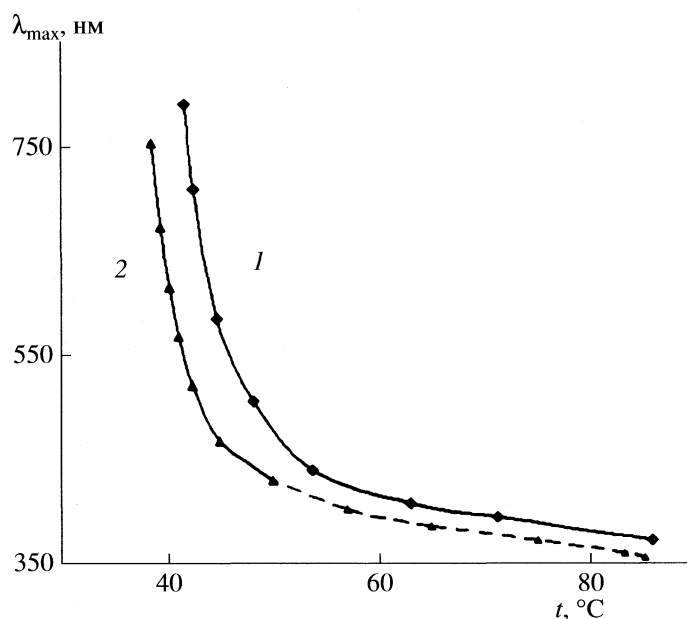


Рис. 2. Цветотемпературные характеристики **M** (1) и **M** + 1.5% **2** (2).

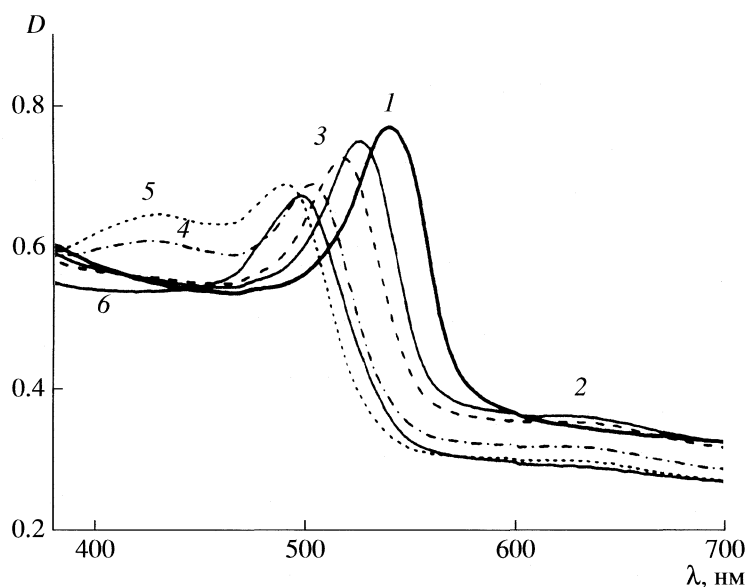


Рис. 3. Спектры композиции **M** + **2** (до облучения (1) и через 30 (2); 60 (3), 180 (4), 300 с (5) облучения и через 60 мин в темноте после облучения (6)).

глощения в области 630 нм. При этом ее интенсивность достигала максимума уже через 30 с облучения, а при дальнейшем облучении и последующем темновом хранении она уменьшалась. Затем, после 3 мин облучения, аналогично поведению азиридинов в полистирольной пленке [15], наблюдалось появление полосы поглощения в области 430 нм (кривая 4). При темновом хранении обе полосы поглощения практически полностью исчезали. Таким образом, эти данные, как и

полученные нами ранее [15], свидетельствуют в пользу двустадийного механизма превращений с образованием вначале фотопродукта, поглощающего при 630 нм, превращающегося затем в продукт с максимумом поглощения в области 430 нм.

Для системы **M** + **2** в холестерической фазе в видимой области спектра присутствует также пик, связанный с селективным отражением света холестерической мезофазой (рис. 3). На протяжении всего периода облучения этот пик смещается

в коротковолновую область, а при последующем темновом хранении он частично сдвигается обратно. При этом можно видеть, что первоначальное смещение пика селективного отражения сопровождается усилением длинноволновой полосы поглощения при очень незначительных изменениях в области 430 нм (кривые 1–3, рис. 3), а дальнейшее смещение пика селективного отражения в коротковолновую область происходит на фоне роста полосы на 430 нм, при котором поглощение на 630 нм снижается (кривые 4, 5).

Из этого можно сделать вывод, что накопление продуктов фотопревращений с $\lambda_{\max} \sim 630$ нм, а затем с $\lambda_{\max} \sim 430$ нм в ЖК-матрице приводит к последовательному увеличению спирального закручивания (уменьшению шага спирали холестерической матрицы). Согласно литературным данным, это может быть обусловлено появлением у молекул добавки в результате фотопревращений: а) базисной плоскости [20], б) более выраженной анизотропии [17].

Таким образом, полученные данные согласуются со следующими представлениями о молекулярной структуре азиридина **2** и продуктов его фотопревращений. Молекулы исходного дигидроазиреноимидазола являются объемными структурами – известно, что для соединения **1** угол между плоскостями азиридинового и имидазольного циклов равен 113 град [21]. Азометиновый илид, образующийся при раскрытии азиридинового цикла, должен иметь плоскую структуру. По-видимому, в предполагаемом нами двустадийном процессе структуру плоского илида следует приписывать не первичному фотопродукту, окрашенному в синий цвет, а вторичному, поглощающему при 430 нм, тогда как первичный фотопродукт по своей геометрии занимает промежуточное положение между исходным азиридином и азометиновым илидом.

Частичное обратное смещение пика селективного отражения в длинноволновую область при темновом хранении после облучения позволяет предположить как протекание обратного процесса образования азиридина из фотопродуктов, так и дальнейшую трансформацию или распад этих частиц, поскольку оба этих процесса могут оказывать на степень упорядоченности матрицы влияние, приводящее к увеличению шага холе-

стерической спирали. В связи с этим уточнение механизмов процессов при темновом хранении требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sackmann E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 7088.
2. Vinogradov V., Khizhnyak A., Kutulya L. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 192. P. 273.
3. Yarmolenko S.N., Kutulya L.A., Vaschenko V.V., Chepeleva L.V. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. P. 877.
4. Vicentini F., Cho J., Chien C. // Ibid. 1998. V. 24. P. 483.
5. Одулов С.Г., Резников Ю.А., Соскин М.С., Хижняк А.И. // ЖЭТФ. 1983. V. 85. P. 1988.
6. Prister B.S., Borzenko V.N., Lisetski L.N. et al. // Molecular Materials. 1996. V. 5. P. 175.
7. Gvozdosky I.A., Terenetskaya I.P. // Functional Materials, 2000. V. 7. P. 508.
8. Lisetski L.N., Panikarskaya V.D., Kasyan N.A. et al. // Proceedings of SPIE. 2005. P. 6023. 6023OF.
9. Chlaya G., Petriashvili G., Chanishvili A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 433. P. 75.
10. Касян Н.А., Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3–4. С. 93.
11. Heine H.W., Weese R.H., Cooper R.A., Durbetaki A.J. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2708.
12. Орлов В.Д., Воробьева Н.П., Тищенко А.А., Крайнов И.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. V. 54. P. 638.
13. DoMinh T., Trozzolo A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4046.
14. Trozzolo A.M., Saprotdar A.S., Leslie T.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 50. P. 201.
15. Doroshenko A.O., Roshal A.D., Desenko S.M. et al. // Abstracts of XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry Budapest. Hungary. 2002. P. 52.
16. Heine H.W., Smith A.B., Bower D. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 1097.
17. Паникарская В.Д., Тищенко В.Г., Лисецкий Л.Н. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 1147.
18. Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. // Там же, 1982. Т. 56. С. 2861.
19. Padwa A., Glazer E. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 284.
20. Finkelmann H., Stegemeyer H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 1302.
21. Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Zbruev A.I., Desenko S.M. // Acta Crystallographica Section E., 2005. E61. P. 667.

THEORETICAL STUDIES ON THE ALKYLIDENE GERMYLENOID
 $H_2C=GeLiF$ AND ITS INSERTION REACTION WITH R–H
(R = F, OH, NH_2 , CH_3)

© 2009 Xiaojun Tan*, Weihua Wang**, Ping Li**, Fei Liu***

*College of Medical and Life Science, University of Jinan, Jinan,
Shandong, 250022, People's Republic of China

**Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu, Shandong, 273165, People's Republic of China

***Shandong Provincial Institute for Drug Control, Jinan, Shandong, 250012, People's Republic of China

E-mail: chm_tanxj@ujn.edu.cn

Received July 08.2008

Abstract – The geometries and isomerization of the alkylidene germylenoid $H_2C=GeLiF$ as well as its insertion reactions with R–H (R = F, OH, NH_2 , CH_3) have been systematically investigated at the B3LYP/6-311+G* level of theory. The potential barriers of the four insertion reactions are 110.6, 145.0, 179.4, and 250.6 kJ/mol, respectively. Here, all the mechanisms of the four reactions are identical to each other, i.e., an intermediate has been formed first during the insertion reaction. Then, the intermediate could dissociate into the substituted germylene ($H_2C=GeHR$) and LiF with a barrier corresponding to their respective dissociation energies. Correspondingly, the reaction energies for the four reactions are 43.6, 78.8, 113.5, and 128.0 kJ/mol, respectively. Compared with the insertion reaction of $H_2C=Ge:$ and R–H, the introduction of LiF makes the insertion reaction occur more difficultly. Furthermore, the effects of halogen (F, Cl, Br) substitution and inorganic salts employed on the reaction activity have also been discussed. As a result, the relative reactivity among the four insertion reactions should be as follows: H–F > H–OH > H– NH_2 > H– CH_3 .

INTRODUCTION

Germylene is an important active intermediate in some organic germanium reactions. Some special reactions involving germylene, such as insertion reactions [1–4], addition reactions [5], polymerization reactions [6], and so on, have been regarded as effective methods to synthesize relevant germanium compounds containing new bonds and heterocycles [7–9]. Moreover, the reactions of germylenes are of interest both because of their involvement in the breakdown mechanism of germanes leading to solid germanium (chemical vapor deposition) [10, 11] and also because of their involvement in germane and organogermane decompositions [12]. Experimentally, several stable germylenes compounds have been synthesized [13–15]. The first direct kinetic measurements of germylene, $H_2Ge:$, have been reported by Becerra et al. [16] using the technique of laser flash photolysis combined with time-resolved laser resonant absorption. Employing the similar technology, more germylenes and their reactions have been studied in detail [17–20]. Therefore, the research of germanium reactions is an interesting topic since many organic germanium compounds have been found to have biologic activity [21–23]. As to the theoretical study of germylenes, some groups have reported the reaction of germylenes with small molecules, such as ethylene [24], quinine [25], oxirane and thirane [26]. The relative stabilities of germanitriles and ger-

maalkylidenes have been systematically investigated and found that fluorine substitution can dramatically stabilize $FGe\equiv N$ with respect to $Ge=NF$ both from a kinetic and a thermodynamic viewpoint [27].

Similar to carbenoid and silylenoid, germylenoid is the complex formed between the germylene and inorganic salt, which can be denoted as R_1R_2GeMX (M = alkali metal, X = halogen) and may be stable than germylene and have particular property. There are some studies on germylenoid increasingly after Gaspar put forward to that germylenoid is intermediates in some chemical reactions [28]. For example, the geometries and reactions involving germylenoids H_2GeLiF [29] and H_2GeNaF [30] have been investigated theoretically. The unsaturated germylenoids $R_1R_2C=GeMX$ are another kind of germylenoids. At present, their existence, structures, and chemical properties have not been studied experimentally. Recently, Li et al. have studied the geometries and isomerization reaction of unsaturated germylenoid $H_2C=GeNaF$ theoretically [31]. However, the reaction activities of alkylidene germylenoid with R–H type molecules are still lack. In this paper, the alkylidene germylenoid has been selected and its structures, stability, and insertion reaction with R–H (R = F, OH, NH_2 , and CH_3) have been systematically investigated employing the mostly used B3LYP method within the framework of density functional theory (DFT). Considering the important role of general inorganic

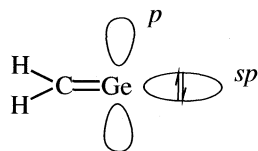


Fig. 1. Schematic diagram of singlet germylene $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}\cdot$.

salts, such as LiF, NaF, etc. in the insertion reactions, the $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$ as well as its insertion reaction has also been mainly discussed aiming to understand its relative activities compared with the system of germolenoids of H_2GeLiF [29] and $\text{HN}=\text{GeNaF}$ [32]. At the same time, the influences of different inorganic salts and halogen substitution on the reaction activities have also been evaluated to fill the void of the available data for alkylidene germolenoid. Hopefully, the present results would be helpful for further experimental and theoretical studies on germolenoids.

CALCULATION METHOD

The popular hybrid density functional B3LYP method, namely Becke's three-parameter nonlocal exchange functional [33] with the nonlocal correlation functional of Lee, Yang, and Parr [34], and 6-311+G* basis set including diffuse and polarization functions have been employed comprehensively. The B3LYP/6-311+G* level of theory has been proved relatively accurate to treat with the relevant insertion reactions in our previous study [32, 35]. To further evaluate the validity of it, the relevant $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$ complexes have been calculated using the advanced MP2/6-311+G* level of theory. Overall, both levels of theory can give the parallel results consistently. Considering the compromise between computational cost and accuracy and especially for comparison with the H_2GeNaF system on the same benchmark, the results of B3LYP/6-311+G* level of theory have been discussed below if not noted otherwise. Subsequently, frequency analyses have been carried out to confirm the nature of the minima and transition states. Moreover, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations have also been performed to further validate the calculated transition states connecting reactants and products. Additionally, relevant energy quantities, such as reaction energy and barrier energies, have been corrected with zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections.

All the calculations have been performed using Gaussian98 programs [36].

RESULTS AND DISCUSSION

Similar to the unsaturated carbene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$, silylene $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}\cdot$ and germylene $\text{HN}=\text{Ge}\cdot$ [32], the most stable alkylidene germylene $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}\cdot$ is also in singlet, where the singlet state is more favorable about 124.2 kJ/mol in energy relative to that of triplet state at the B3LYP/6-311+G* level of theory. Thus, the singlet state of $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}\cdot$ has been discussed in the following study. As displayed in Fig. 1, Ge atom adopt sp hybridization, where one of sp hybridization orbitals of Ge forms σ bond with C atom and two electrons of Ge occupy the other sp hybridization orbital. As for the two vertical p orbitals of Ge atom, one forms π bond with the corresponding p orbital of C and the other is the empty orbital without electron. Obviously, the empty p orbital and the sp hybridization orbital in Ge atom have electrophilicity and nucleophilicity, respectively. Expectedly, the complexation between the double functionality of Ge atom and the strong polar inorganic salts (eg., NaF and LiF) should lead to the different complexes. As a result, full geometry optimizations suggest that three stable equilibrium structures for $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$ directly associated with the Ge atom have been located as well as two transition states connecting them (in Fig. 2). Correspondingly, the complexation processes of three stable complexes are schematically displayed in Fig. 3.

Structures and relative stabilities of $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$

As displayed in Fig. 2, complex **1** is characterized by a four-membered ring structure. Obviously, as shown in Fig. 3, complex **1** was formed when lone pairs of F^- in LiF molecule transfers to the empty sp -orbital of Ge accompanying the electron transfer from C to Li^+ . Here, the hybridization of C atom has been changed from sp^2 to sp^3 upon complexation. From the bond lengths, it can be seen that the C=Ge and Li-F bonds of complex **1** are weaker than those corresponding monomer, where both bonds are elongated by about 0.061 and 0.151 Å upon complexation, respectively. Overall, the stability of complex **1** has been enhanced through the donating of partial sp^3 electrons of C atom to the positive Li atom and the feedback of an electron lone pair of F atom to the sp -orbital of Ge atom, resulting in the formation of the electron circle of $\text{F} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Li}$. As shown in Table 1, complex **1** has been stabilized by about 142.9 kJ/mol relative to those of monomers, which is the most stable one among the available complexes.

Table 1. Relative energies of the complexes $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$ (in kJ/mol)

Species	$\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}\cdot + \text{LiF}$	1	2	3	4	5
B3LYP/6-311 + G*	0.0	-142.9	-88.6	-19.6	-86.3	-19.4
MP2/6-311 + G*	0.0	-146.0	-91.8	-22.0	-88.5	-21.3

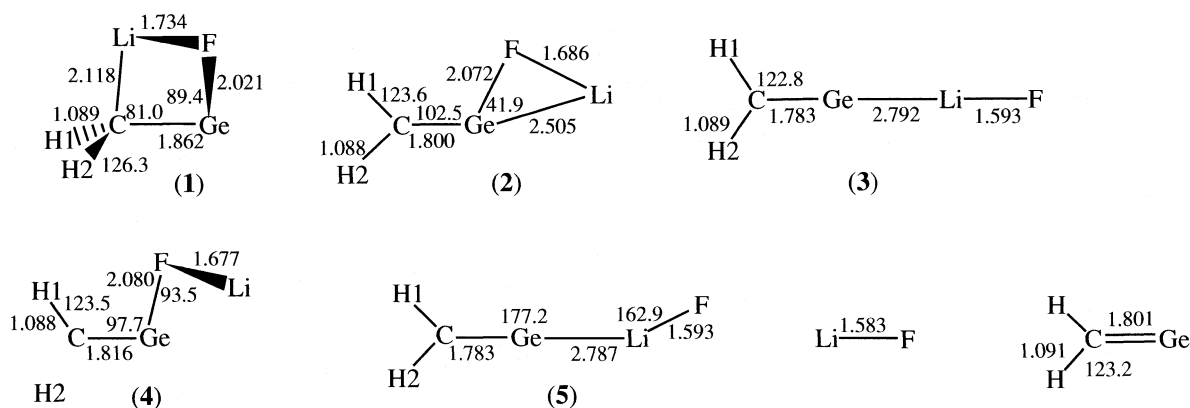


Fig. 2. The geometries of H₂C=GeLiF, where the bond length and bond angle are in angstrom and degree, respectively.

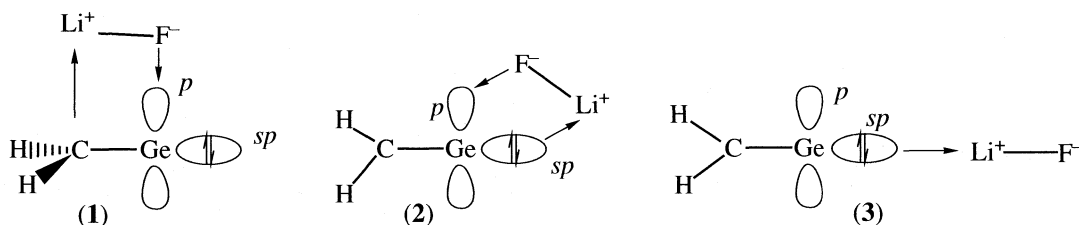


Fig. 3. Complexation process between H₂C=Ge* and LiF.

Complex **2** is characterized by a three-membered ring structure formed among Ge, Li, and F atoms, which is in C_s symmetry. Similar to complex **1**, Ge atoms adopt *sp* hybridization. Complex **2** can be regarded as a product originating from the interaction between Li⁺ and F⁻ in LiF and the *sp* occupied and *p* empty orbital in Ge, resulting in the formation of the donor-acceptor bonds of Ge→Li and F→Ge, respectively. Relative to the respective monomer, the C=Ge and Li–F bonds have been slightly shortened and elongated by 0.001 and 0.103 Å upon complexation, respectively. Obviously, the three-membered ring structure has more ring strain compared with complex **1**. As a result, com-

plex **2** has been stabilized by about 88.6 kJ/mol relative to the corresponding monomer.

As for complex **3**, it is characterized by a linear structure, which is in C_{∞v} symmetry. Here, as displayed in Fig. 3, Ge atom takes *sp* hybridization and the complex **3** was formed when the electrons of the *sp*-occupied orbital in Ge migrate to Li⁺. As a result, the C=Ge and Li–F bonds have been shortened and elongated by about 0.018 and 0.010 Å upon complexation, respectively. As shown in Table 1, complex **3** has been only stabilized about 19.6 kJ/mol relative to the monomers of H₂C=Ge* and LiF.

Table 2. The bond angles in optimized structures of TSs and intermediates (degree)

Structure	H1CGeF1	H2CGeF1	LiCGeF1	F2CGeF1	H ³ CGeF1
TS1	-163.5	68.3	-16.6	96.2	139.5
TS2	-108.6	132.3	5.3	93.7	109.1
TS3	-117.3	121.4	2.1	92.9	125.9
TS4	-121.7	118.8	-1.0	90.2	102.5
IM1	-122.3	115.2	0.1	100.6	-106.2
IM2	-118.8	118.0	1.4	102.8	-101.7
IM3	-116.7	120.9	0.3	108.5	-99.0
IM4	-117.2	115.8	-1.1	102.6	100.3

Table 3. Relative energies of reactants, TSs, intermediates, and products in the insertion reactions for germylenoid and germylene with R–H (in kJ/mol)

Species	R=F	R=OH	R=NH ₂	R=CH ₃
H ₂ C=GeLiF + RH	0.0	0.0	0.0	0.0
TS (of H ₂ C=GeLiF + RH)	110.6	145.0	179.4	250.6
IM (of H ₂ C=GeLiF + RH)	-116.4	-76.1	-45.0	-6.1
H ₂ C=GeHR + LiF	43.6	78.8	113.5	128.0
H ₂ C=Ge: + RH	0.0	0.0	0.0	0.0
TS (of H ₂ C=Ge: + RH)	102.8	134.5	158.2	239.1
H ₂ C=GeHR	-99.3	-64.1	-29.4	-14.9

Table 4. Population analyses for the selected atoms in TS1 along with the reaction coordinates

RX.COORD	Ge	F2	H3
-0.6	0.480	-0.235	0.293
-0.5	0.495	-0.251	0.282
-0.4	0.513	-0.270	0.271
-0.3	0.534	-0.292	0.259
-0.2	0.556	-0.314	0.248
-0.1	0.581	-0.337	0.236
0.0	0.613	-0.370	0.222
0.1	0.644	-0.398	0.209
0.2	0.664	-0.416	0.201
0.3	0.685	-0.433	0.193
0.4	0.702	-0.447	0.186
0.5	0.721	-0.460	0.179
0.6	0.738	-0.472	0.171

Table 5. Relative energies of reactants, TSs, intermediates, and products in the insertion reactions for germylenoid X₂C=GeLiF into HF (in kJ/mol)

Species	X'=H	X'=F	X'=Cl	X'=Br
X ₂ C=GeLiF1 + HF2	0.0	0.0	0.0	0.0
TS	110.6	156.0	143.9	138.4
IM	-116.4	-71.2	-76.6	-82.4
X ₂ C=GeLiF2 + HF1	43.6	56.0	101.5	102.3

Table 6. Relative energies of reactants, TSs, intermediates, and products in the insertion reactions for germylenoid H₂C=GeMX into H–F (in kJ/mol)

Species	H ₂ C=Ge:	MX=LiF	MX=LiCl	MX=NaF	MX=NaCl
H ₂ C=GeMX + HF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS	102.8	110.6	118.5	104.0	114.7
IM	–	-116.4	-102.0	-122.1	-102.2
H ₂ C=GeHF + MX	-99.3	43.6	19.0	69.3	17.9

Isomerization reactions of H₂C=GeLiF

As displayed in Fig. 2, two transition-state structures **4** and **5** have been located. Further IRC calculations suggest that they are the true transition states for the isomerization reactions between complexes **1–2** and **2–3**, respectively. Vibration analysis calculations indicate that the unique imaginary frequencies of structures **4** and **5** are 75.24i and 12.63i cm⁻¹, respectively. As presented in Table 1, the potential barrier from complex **1** to **2** is 56.6 kJ/mol and the reverse reaction is only 2.3 kJ/mol, implying the easy isomerization from the latter to the former. Similarly, the potential barrier from complex **2** to complex **3** is 69.2 kJ/mol and the reverse is only 0.2 kJ/mol. Thus, complex **1** should be the predominant form of H₂C=GeLiF in the gas phase thermodynamically and kinetically.

As mentioned above, we have also investigated the relevant H₂C=GeLiF species at the MP2/6-311+G* level of theory. As shown in Table 1, the validity of the B3LYP/6-311+G* level of theory can be confirmed from the consistent tendency between MP2 and B3LYP method. Thus, in the following study, complex **1** has been selected to investigate its insertion reactions with some small molecules R–H (R=F, OH, NH₂, and CH₃) at the B3LYP/6-311+G* level of theory.

Insertion reactions of H₂C=GeLiF and R–H

The structures and energies of the transition states. As mentioned above, complex **1** is characterized by a four-membered ring structure and there is an exposed space that can be attacked by nucleophiles or electrophiles under the Ge atom. Thus, the insertion reaction between H₂C=GeLiF and R–H should occur in this region.

As displayed in Fig. 4, the calculated transition states **TS1–TS4** in the insertion reactions have the similar structures (see also Table 2). Here, the calculated unique imaginary frequencies are 1257.2i, 1393.7i, 1437.2i, and 1776.8i cm⁻¹ for **TS1**, **TS2**, **TS3**, and **TS4**, respectively. Compared with the isolated H₂C=GeLiF, the bond distances between Ge and F1 have been slightly shortened by 0.093, 0.035, 0.031, and 0.035 Å when R is F, OH, NH₂, and CH₃, respectively. On the other hand, the bond distance of R–H3 has been elongated significantly to 1.348, 1.417, 1.532, and 1.747 Å, respectively. Thus, in these transition states, the R–H bond is to be broken and a new Ge–H3 bond to be

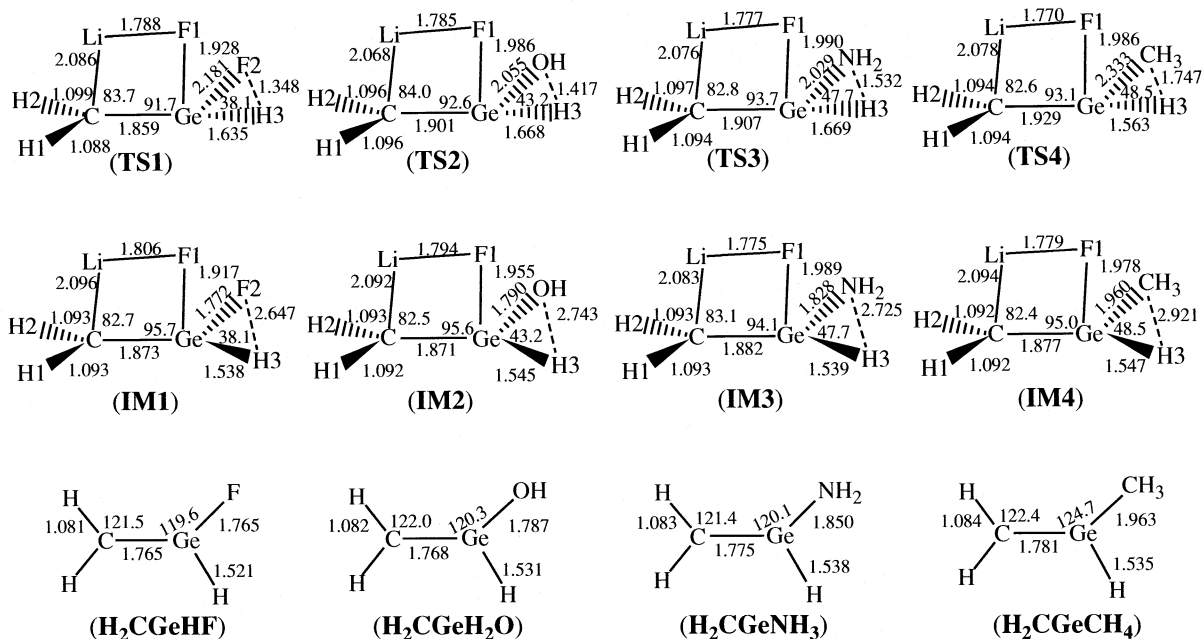
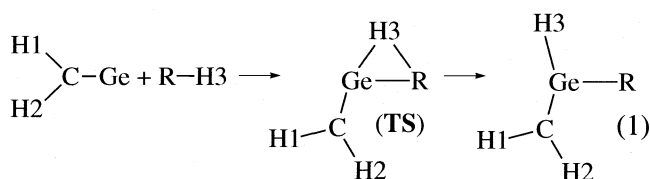


Fig. 4. Optimized structures of TSs, intermediates, and products, where the bond length and bond angle are in angstrom and degree, respectively.

formed simultaneously. Correspondingly, relevant energy quantities about transition states have been summarized in Table 2.

For the sake of comparison, we have also investigated the insertion reaction between germylene $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}:$ and R-H ($\text{R} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$, and CH_3) at the same calculation level, which can be denoted as the Scheme (1) and relevant energy quantities have been summarized in Table 2. Similarly, the insertion reaction proceeds first through a transition state (TS), where the barriers are 102.8 ($\text{R}=\text{F}$), 134.5 ($\text{R}=\text{OH}$), 158.2 ($\text{R}=\text{NH}_2$), and 239.1 kJ/mol ($\text{R}=\text{CH}_3$), respectively. Obviously, the barriers are lower 7.8~21.2 kJ/mol than those of reactions in the presence of LiF. Thus, the passive role of inorganic salts like LiF should be emphasized in the insertion reaction:



Scheme 1. The insertion reaction between $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}:$ and R-H .

The structures and energies of the intermediates and products. As displayed in Fig. 4, four intermediates have been located in the insertion reactions. Obviously, all of them have similar structures. In detail, there are an approximate plane composed by the atoms of C, Ge, Li and F1, and the R and H3 locate at the two sides of

this plane. Compared with the isolated R-H , the R-H3 bonds have been elongated significantly by about 1.719 ($\text{R}=\text{F}$), 1.779 ($\text{R}=\text{OH}$), 1.711 ($\text{R}=\text{NH}_2$), and 1.830 Å ($\text{R}=\text{CH}_3$), respectively, implying the broken of R-H3 bond. At the same time, the distance between Ge and R atoms has been decreased significantly. For example, the corresponding bond lengths are 1.772 ($\text{R}=\text{F}$), 1.790 ($\text{R}=\text{OH}$), 1.828 ($\text{R}=\text{NH}_2$), and 1.960 Å ($\text{R}=\text{CH}_3$), respectively. At the same time, they have been shortened by 0.409, 0.265, 0.201, and 0.373 Å compared with the corresponding distance in the transition states, respectively, suggesting the formation of the new Ge-R bonds.

Further population analyses suggest that the net charges on Li (F1) are 0.625 (-0.474), 0.584 (-0.498), 0.592 (-0.480), and 0.601 (-0.477) when $\text{R} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$, and CH_3 , respectively. Thus, the intermediates can be a strong ionic complex formed by $\text{H}_2\text{C}=\text{GeHR}$, F⁻, and Li⁺ three fragments. With the increasing of the distance between $\text{H}_2\text{C}=\text{GeHR}$ and LiF fragments, these intermediates can be dissociated. To investigate this dissociation process, the potential energy curve for the IM1 has been constructed along the distance between $\text{H}_2\text{C}=\text{GeHR}$ and LiF fragments. As displayed in Fig. 5, the energy of the system increases continuously before dissociation. Actually, no transition state has been located for this dissociation process to our best ability. Thus, the dissociation energy should be the barrier heights required for this dissociation process.

Additionally, as shown in Table 3, compared with the reactants, four intermediates have been stabilized by about 116.4 ($\text{R}=\text{F}$), 76.1 ($\text{R}=\text{OH}$), 45.0 ($\text{R}=\text{NH}_2$) and 6.1 ($\text{R}=\text{CH}_3$) kJ/mol, respectively. Correspondingly, the

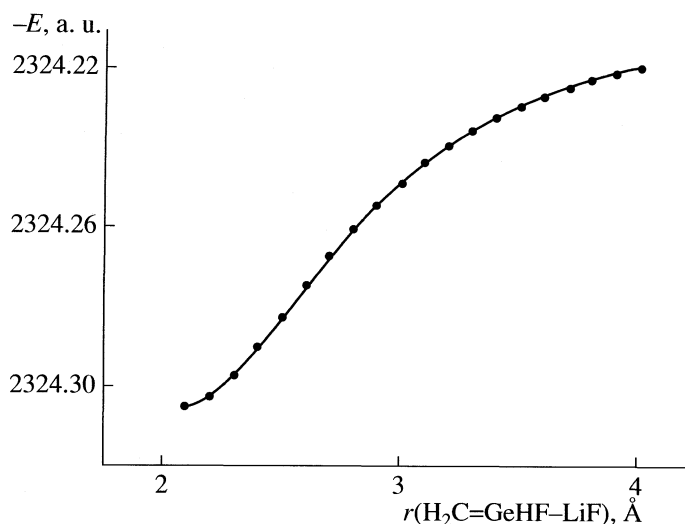


Fig. 5. Energy changes in the dissociation process of IM1 along with the distance between two fragments.

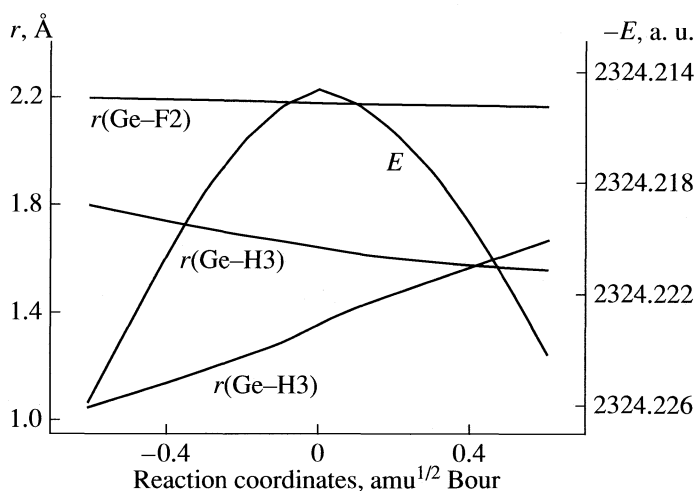


Fig. 6. The selected bond lengths and energy changes along the reaction coordinates.

relative energies of the final products are 43.6, 78.8, 113.5 and 128.0 kJ/mol, suggesting that the whole reactions should be endothermic processes. As a result, the relative orders in reaction energies are as follows: $R=F > R=OH > R=NH_2 > R=CH_3$.

The mechanism of insertion reactions. Taking the process of inserting H-F bond as an example, IRC calculations have been performed on the basis of the calculated TS1 to investigate the mechanism of the insertion process (see Fig. 6). Correspondingly, charge distributions for the selected atoms along the reaction coordinates have been presented in Table 4. As shown in Table 3, the charges at the Ge and F2 atoms increase gradually when the insertion reaction proceeds. At the same time, as displayed in Fig. 6, the distance between them decreases gradually, suggesting the formation of the Ge-F2 bond. On the other hand, as for the bond

lengths of H3-F2 and Ge-H3, they increase and decrease with the proceeding of the reaction, implying the break of the former and the formation of the latter, respectively.

The comparisons of the insertion reactions. As shown in Table 3, the calculated barrier heights are 110.6, 145.0, 179.4, and 250.6 kJ/mol for the four different inserting reactions of $R=F$, OH, NH_2 , and CH_3 , respectively, exhibiting their different reactivities. Correspondingly, the calculated reaction energies are 43.6, 78.8, 113.5, and 128.0 kJ/mol, respectively. Thus, from the thermodynamic and kinetic viewpoints, the insertion reactions should occur easily in the order of $H-F > H-OH > H-NH_2 > H-CH_3$ under the same condition. This point is also consistent with the calculated positive charges on the H atoms of the electrophiles, where the charges on the H atoms are 0.417, 0.369, 0.349, and

0.232 in HF, H_2O , NH_3 , and CH_4 , respectively. However, the relative activity is almost reversed if the negative charges on the R atoms of the nucleophiles are considered. Here, the charges on the R atom are -0.417 , -0.739 , -1.048 , and -0.931 in HF, H_2O , NH_3 , and CH_4 , respectively. Thus, it seems that the insertion reactions should be predominated by the electrophiles attack.

Compared with $HN=GeNaF$ and $R-H$ [32], the insertion reaction of $H_2C=GeLiF$ and $R-H$ is easier. For example, the barrier heights in the present insertion reaction are lower 6.6, 27.6, 40.3, and 71.7 kJ/mol than those in the insertion reaction of $HN=GeNaF$ and $R-H$ when R is F, OH, NH_2 , and CH_3 , respectively. Correspondingly, as far as the reaction energies, the present results are also lower 141.4, 129.3, 110.9, and 138.9 kJ/mol than those in the insertion reaction of $HN=GeNaF$ and $R-H$, respectively. Thus, from the kinetic and thermodynamic viewpoints, the insertion reaction of $H_2C=GeLiF$ into $R-H$ should occur easily than that of $HN=GeNaF$ into $R-H$.

To get more insights into the reactive activity of the insertion reactions upon halogen substitution, we have also investigated the insertion reaction of germylenoid of $X'_2C=GeLiF$ ($X' = H, F, Cl, Br$) into $R-H$. Taking the insertion reaction into HF as an example, as shown in Table 5, both the barrier heights and reaction energies have been increased more or less, suggesting the decrease of the reactivity upon halogen substitution. At the same time, the halogen substituted cases have a similar reaction activity, which can be reflected from their similar barrier heights and reaction energies.

The influences of the inorganic salts in the insertion reactions. To investigate the role of different inorganic salts in the insertion reaction, the NaF, NaCl, and LiCl have been employed for comparison with LiF. Taking the insertion reaction into $H-F$ as an example, as shown in Table 6, the barrier height has been increased by about 1.2–15.7 kJ/mol in the presence of various inorganic salts, implying the passive role of the introduction of inorganic salts. Moreover, different inorganic salts have different influences on the reaction activity. For example, the barrier heights for the insertion reactions containing Li and Cl atoms are higher than those containing Na and F atoms, respectively. As a result, the passive role of LiCl is much clearer than other inorganic salts in the present study.

CONCLUSIONS

In the present study, the geometries and isomerization of unsaturated germylenoid $H_2C=GeLiF$ as well as its insertion reactions with $R-H$ ($R = F, OH, NH_2, CH_3$) have been systematically investigated employing the B3LYP density functional method. Three stable complexes of $H_2C=GeLiF$ have been located and the most stable one is characterized by a four-membered ring structure. The barrier heights of the four insertion reac-

tions are 110.6, 145.0, 179.4, and 250.6 kJ/mol at the B3LYP/6-311+G* level of theory, respectively. All the mechanisms of the four reactions are identical to each other, i.e., an intermediate has been formed first during the insertion reaction. Then, the intermediate could dissociate into the substituted germylene ($H_2C=GeHR$) and LiF with a barrier corresponding to their corresponding dissociation energies. As a result, the relative reactivity among the four insertion reactions should be as follows: $H-F > H-OH > H-NH_2 > H-CH_3$. The reaction activity of the insertion reaction of alkylidene germylene $H_2C=Ge\cdot$ has been weakened significantly upon introductions of various inorganic salts. Compared with the insertion reaction of H_2GeNaF into $R-H$, alkylidene germylenoid $H_2C=GeLiF$ has lower reaction activity and is more difficult to insert the $R-H$ bond. Additionally, the halogen substitution effects on the reaction activity have also been discussed. Hopefully, the present results are expected to fill a void in the available data for the study of the interactions between the unsaturated germylenoid and the molecules possessing the $R-H$ characteristics.

ACKNOWLEDGMENT

This work is supported by the Scientific Research Foundation of Jinan University (XKY0709 and XJJ07045).

REFERENCES

1. Filippou A.C., Winter J.G., Kohn, G. J. *Organomet. Chem.* **225**, 544 (1997).
2. Filippou A.C., Portius P., Winter J.G. *J. Organomet. Chem.* **11**, 628 (2001).
3. Ohgaki H., Ando W. *J. Organomet. Chem.* **387**, 521 (1996).
4. Anandhi U., Paul R. *Inorg. Chim. Acta* **359**, 3521 (2006).
5. Pampuch B., Saak W., Weidenbruch M. *J. Organomet. Chem.* **691**, 3540 (2006).
6. Shoda S., Iwata S., Yajima K. *Tetrahedron* **53**, 15281 (1997).
7. Iwamoto T., Masuda H., Ishida S. *J. Organomet. Chem.* **689**, 1337 (2004).
8. Olaf K., Peter L., Joachim H. *Polyhedron* **20**, 2215 (2001).
9. Eric B., Stephane M., Nancy H., Heinz G. *J. Organomet. Chem.* **69**, 5619 (2006).
10. Isobe C., Cho H., Sewell J.E. *Surf. Sci.* **295**, 117 (1993).
11. Du W., Keeling L.A., Greenlief C.M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2281 (1994).
12. Newman C.G., Dzarnoski J., Ring, M.A. *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, 661 (1980).
13. Hermann W.A., Grev R.S., Schdfer H.F. *Angew. Chem.* **104**, 1489 (1992).
14. Victor N., Khrustalev, I. *J. Organomet. Chem.* **691**, 1056 (2006).

15. Shinobu T., Hiromasa T., Eunsang K., Shigeki M., Kenkichi S. *J. Organomet. Chem.* **691**, 595 (2006).
16. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 433 (1996).
17. Rosa B., Mikhail P.E., Krylova I.V. *Chem. Phys. Lett.* **47**, 351 (2000).
18. Ulan A., Keith D.K., Warren D.L. *Chem. Phys. Lett.* **319**, 529 (2000).
19. Ulan A., Neil A.T., Keith D.K., Warren D.L. *Chem. Phys. Lett.* **299**, 291 (1999).
20. Rosa B., Robin W. J. *Organomet. Chem.* **49**, 636 (2001).
21. Satgi J. *Pure Appl. Chem.* **56**, 137 (1984).
22. Riviere B., Monique D. J. *Organomet. Chem.* **153**, 595 (2000).
23. Tokitoh N., Kishikawa K., Okazaki R. *Polyhedron* **21**, 563 (2002).
24. Geng Z.Y., Wang Y.C., Wang H.Q. *Acta Phy. Chim. Sin.* **20**, 1417 (2004).
25. Broclawika E., Janiszewska, A.B. *J. Mole. Struc. (Theochem.)* **241**, 531 (2000).
26. Fang R., Zhang X.H., Geng Z.Y. *J. Mole. Struc. (Theochem.)* **53**, 761 (2006).
27. Lai C.H., Su M.D., Chu S.Y. *Chem. Commun.* 1120 (2001).
28. Lei D.Q., Gaspar P.P. *Polyhedron* **10**, 1221 (1991).
29. Tan X.J., Li P., Wang D.S., Yang X.L. *J. Mole. Struc. (Theochem.)* **27**, 761 (2006).
30. Tan X.J., Li P., Yang X.L. *Int. J. Quantum. Chem.* **106**, 1902 (2006).
31. Li W.Z., Cheng J.B., Gong B.A. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5984 (2006).
32. Tan X.J., Wang W.H., Li P., Wang Q.F., Zheng G.X., Liu F. *J. Organomet. Chem.* **475**, 693 (2008).
33. He S.G., Tackett B.S., Clouthier D.J. *J. Chem. Phys.* **121**, 257 (2004).
34. Lee C.W., Yang T., Parr R.G. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
35. Tan X.J., Wang W.H., Li P., Yang X.L., Zheng G.X. *Theor. Chem. Acc.* **118**, 357 (2007).
36. Frisch M.J. et al. *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.4/183

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ

© 2009 г. Т. А. Федущак, Н. В. Сизова, Л. М. Величкина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

E-mail: dmpps@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14.12.2007 г.

Исследована реакция окисления изопропилбензола кислородом в присутствии нанопорошков меди, полученных в различных условиях электрического взрыва проводника. Установлено, что окислительная конверсия изопропилбензола имеет место только для нанопорошков с линейной функцией поглощения кислорода. Показано, что выдерживание нанопорошков меди в вакууме стимулирует их инициирующую активность. Найдено, что более низкая начальная температура окисления нанопорошка на воздухе соответствует большей скорости поглощения кислорода изопропилбензолом, при этом количество поглощенного кислорода не эквивалентно конверсии изопропилбензола.

Несмотря на множество публикаций в области нанохимии, вопросы химии собственно нанопорошков (НП) металлов в литературных источниках отражены недостаточно полно. Это связано со специфичностью нанореагентов, которая обусловлена увеличением отношения поверхность/объем и ростом влияния поверхностных явлений на свойства нанообъекта. Другими особенностями наносистем являются их метастабильность, релаксация и химическая деградация во времени, а также усиление влияния размера составляющих их малых частиц на характер коллективных явлений и на плотность состояний элементарных возбуждений в них [1]. В результате появляются существенные ограничения в прогнозировании реакционной способности и каталитической активности НП металлов в реакциях с органическими субстратами.

Любая гетерогенная реакция начинается на границе раздела фаз, поэтому важно иметь предварительную информацию о химической природе активных центров в нанокристаллических реагентах и катализаторах непосредственно перед их применением. Ранее нами были предложены неорганические тест-реагенты, позволяющие в течение нескольких минут определять кислотно-основные и окислительно-восстановительные поверхностные центры в электровзрывных и газофазных НП меди с использованием водных растворов амиака и иода [2]. Для выявления инициирующей способности НП представляется целесообразным использовать хорошо изученную модельную реакцию окисления изопропилбензола (ИПБ) молекулярным кислородом [3–5].

Известно, что оксиды металлов различным образом влияют на элементарные стадии процесса окисления ИПБ. Оксиды ZnO , FeO , NiO , Co_2O_3 катализируют процесс; основным продуктом ре-

акции является гидропероксид α -фенилизопропила [6–9]. В присутствии оксидов MnO_2 , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 наблюдается накопление значительных количеств ацетофенона и диметилфенилкарбинола, которые образуются как вторичные продукты распада гидропероксида [10]. Для металлической меди и ее оксидов (порошки микронных размеров) доказано инициирующее действие и гетерогенно-гомогенный механизм реакции окисления этилбензола и кумола [9].

Следует отметить, что ранее в реакции окисления ИПБ нами уже были опробованы электровзрывные НП алюминия, медь микрометровых размеров, а также субмикронные порошки меди, полученные плазмохимическим способом [11]. Проявления существенной каталитической активности и инициирующей способности для них обнаружено не было. Интересные данные приведены в работе [12] по изучению окисления триметилгидрохинона кислородом воздуха в водно-метанольном растворе при комнатной температуре. Установлено, что нанодисперсный газофазный монооксид меди (дисперсность 20 нм) обеспечивает количественное окисление 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона уже через 10–15 мин с высокой селективностью ($\geq 99.5\%$). Литературные сведения о закономерностях окисления ИПБ в присутствии НП меди единичны и носят описательный характер [13, 14].

В данном сообщении приведены результаты по окислению ИПБ в присутствии электровзрывных НП меди и предварительные данные по механизму их действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НП меди получены методом электрического взрыва проводника [15]. Устойчивость НП относительно кислорода воздуха определена методом неизотермического окисления на воздухе в условиях программируемого нагрева (дериватограф Q-1500 D). Размер частиц порошков оценивали из площади удельной поверхности, измеренной методом низкотемпературной адсорбции аргона на приборе Сорбтометр M01. ИК-спектры НП записаны на спектрофотометре ИК-Фурье (спектрометр Nexus Nicolet N5700 в таблетках с KBr). Содержание железа на поверхности НП определено с помощью приставки LINK к электронному микроскопу JEOL-840. Спектры ЭПР получены на спектрометре Radiopan SE/X 2544 при температуре жидкого азота. Запись выполнена на частоте 9.3 ГГц в интервале сканирования 700 мТл в цилиндрической кварцевой ампуле диаметром 2 мм при: амплитуде модуляции 0.25 мТл, времени сканирования 16 мин, постоянной времени 0.3 с, чувствительности прибора 10^{17} спин/г [16]. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) определена по интенсивности сигналов ЭПР исследуемых порошков [17] (площадь под кривой поглощения СВЧ, пропорциональная количеству ПМЦ в образце) относительно сигнала внешнего эталона (рубина). Воспроизводимость измерений не ниже 5%.

Исследование процесса окисления ИПБ выполнено на автоматической [18] и ручной [19] газометрических установках. На газометрических установках измерения выполнены при температуре 60°C в реакторе типа “утка” для реакционных смесей, содержащих ИПБ (10 мл), гомогенный инициатор (азо-бис-диизобутиронитрил (АИБН), 11.2 мг) и (или) гетерогенный катализатор (НП Cu; 3, 10, 50 и 100 мг). Детектор автоматической установки и шкала стеклянного манометра ручного прибора отражают парциальное поглощение газообразного кислорода. Разброс результатов для трех измерений автоматического прибора составляет 5%, “ручного” – 15%. ИПБ (степень чистоты товарного реактива 99.8%) использовали, если скорость поглощения кислорода составляла 117 мл/мин (стандартное значение O_2 -поглощения для ИПБ в присутствии АИБН). АИБН очищен перекристаллизацией из этилового спирта. Эксперименты по жидкофазному окислению кумола в присутствии НП исследовали также на микрокалориметре ДАК-1 [20].

Применение метода микрокалориметрии для изучения процессов жидкофазного окисления углеводородов описано в работах [5, 20]. Экспериментально регистрируемая кривая тепловыделения и мощность тепловыделения (W) связаны со

скоростью реакции и энтальпией следующим выражением:

$$W = \Delta H V w, \quad (1)$$

где ΔH – энтальпия изучаемого процесса; V – объем реакционной смеси, 4 мл; w – скорость изучаемого процесса.

Регистрируя кинетические кривые мощности тепловыделения от времени, из экспериментальных кривых определяли скорость окисления кумола в присутствии НП. Сопоставимость результатов двух выше описанных методов показана в работе [21] на примере определения констант скорости ингибирования окисления кумола в присутствии хорошо изученных антиоксидантов.

В процессе экспериментов, выполненных на газометрической установке, непосредственно на мониторе компьютера наблюдали графическое изменение во времени объема (V , см³) и скорости поглощения кислорода ($V_{нач}$, первая производная от V , выраженная в см³/мин) изопропилбензолом в присутствии нанопорошков меди. Благодаря этой возможности, уже в первую минуту можно констатировать различия в активности нанопорошков меди (относительно изопропилбензола в присутствии кислорода), синтезированных в различных условиях электрического взрыва. Для того чтобы иметь возможность сопоставить экспериментальные результаты, полученные двумя различными методами (манометрическим и калориметрическим), посредством соответствующих расчетов (с привлечением экспериментальных значений V , зарегистрированных на манометрической установке) получены значения кинетической скорости исследуемого процесса (т.е. w , моль/(л с)) для наноразмерных объектов.

Анализ продуктов окисления выполняли на жидкостном хроматографе (ELWRO, колонка ПЭГ-25 М) с применением внутреннего стандарта (толуол) и реактивов-метчиков: гидропероксида α -фенилизопропила, ацетофенона и диметилфенилкарбинола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные характеристики наноразмерных объектов исследования представлены в табл. 1. Приведенные данные не отражают наличия взаимной связи между параметрами синтеза (газовая среда синтеза; величина удельной введенной энергии, E/E_c) НП меди и результатов их входных анализов (среднеповерхностный размер, D_s ; температура начала окисления на воздухе, $T_{ок}$; содержание примеси железа, концентрация ПМЦ; химический состав поверхности). Ранее описанное авторами [22] уменьшение размера частиц НП, обусловленное увеличением величины E/E_c , наблюдается только для НП меди Cu9 и Cu12, син-

Таблица 1. Характеристики НП на основе меди

Образец НП	Среда	E/E_c	D_S , нм	$[\text{ПМЦ}] \times 10^{-20}$, спин/г	$T_{\text{ок}}$, °С	Fe, %	Оксиды на поверхности
Cu8	N ₂	0.76	78	14.9	188	Отс.	CuO + Cu ₂ O
Cu10	Ar	0.76	109	3.2	111	Отс.	CuO + Cu ₂ O
Cu11	Xe	0.91	112	36.9	138	3.1	CuO + Cu ₂ O
Cu7	N ₂	0.89	86	5.2	125	2.6	Cu ₂ O
Cu9	Ar	0.92	107	29.7	148	2.6	CuO + Cu ₂ O
Cu12	Ar	0.78	106	7.6	159	1.2	CuO + Cu ₂ O

Обозначения: E/E_c – удельная энергия, введенная в проводник; D_S – среднеповерхностный диаметр частиц НП; $T_{\text{ок}}$ – температура начала окисления НП по ДТА.

тезированных в атмосфере азота. Не выявлено связи дисперсности электровзрывных НП с химическим составом газовой среды получения (как было показано ранее для НП алюминия), а также их размера – с температурой начала окисления, концентрацией ПМЦ и составом оксидов на поверхности. Появление ЭПР-сигнала для диамагнитной в компактном состоянии меди мы объясняем проникновением в НП меди примеси железа вследствие эрозии электродов в процессе электрического взрыва проводника. Подтверждением служат данные о количестве примеси железа на поверхности образцов до 3.1% (табл. 1). При этом четкий характер сигнала со значениями $g_f = 1.97$ – 2.06 (g_f – электронный g -фактор) свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии ферромагнитных примесей. Примечательно, что для НП Cu8 и Cu10, на поверхности которых примесь железа не была обнаружена, также зарегистрирован парамагнитный сигнал со сравнительно высоким содержанием ПМЦ, что может быть связано с вхождением примесей железа в металлическое ядро частиц порошка (табл. 1). Отсутствие зависимости “параметры синтеза – свойства НП” подтверждает предположение о том, что стадией, определяющей химические свойства электровзрывных НП, является пассивирование, которое реализуется в различных условиях (состав вводимого газа, скорость его введения и т.д.) и определяет стабильность, а также метастабильность и энергонасыщенность НП меди [23].

Механизм действия НП меди изучали кинетическим методом. На рис. 1, 2 приведены типичные графические зависимости интенсивности поглощения кислорода ИПБ, полученные манометрическим способом в течение первых десяти минут. Их сравнивали и оценивали по внешнему виду, величине начальной скорости поглощения ($V_{\text{нач}}$, см³/мин) (табл. 2), его интенсивности (объем поглощенного кислорода (Q , л или моль)), а также расчетным значениям скорости (w , моль/(л с)).

В соответствии с рис. 1а поглощение кислорода ИПБ в присутствии только одного гомогенно-

го инициатора АИБН происходит со скоростью 117 см³/мин. В то же время нанодисперсия, содержащая ИПБ, АИБН и НП меди Cu8 или Cu10 в количестве 3 мг, характеризуется повышением значений $V_{\text{нач}}$ от 117 до 250 и 240 см³/мин, соответственно (табл. 2). Увеличение навески Cu10 до 100 мг (рис. 1б, рис. 3) сопровождается шестикратным увеличением скорости поглощения кислорода (до 1470 см³/мин). При этом для порошка Cu8 объем поглощенного кислорода (Q) в области больших навесок практически уже не зависит от присутствия АИБН (табл. 2). Аналогичная тенденция проявляется и для Cu10. Различие состоит в том, что в отсутствие гомогенного инициатора поглощение кислорода происходит с еще более высокой скоростью ($V_{\text{нач}} = 1690 \times 10^{-3}$ см³/мин) (рис. 2а).

Характерные различия во внешней форме кинетических кривых (рис. 2) являются основанием для отнесения электровзрывных НП Cu7–Cu12 к двум различным группам. Для I группы свойственна линейная зависимость газопоглощения с постоянной относительной высокой скоростью (образцы Cu8, Cu10, Cu11) (рис. 2а). Для НП II группы реализуется гиперболическая кривая (образцы Cu7, Cu9, Cu12) (рис. 2б), которая отражает насыщение системы кислородом, происходящее в течение 10 мин.

В соответствии с результатами жидкостной хроматографии продуктами окисления ИПБ в присутствии электровзрывных НП меди I группы в исследованных условиях являются: гидропероксид ИПБ, диметилфенилкарбинол и ацетофенон (табл. 2). При этом степень превращения ИПБ в пересчете на гидропероксид ИПБ после 10 мин реакции составляет не более 0.7%. Для НП II группы (гиперболическая функция $Q(t)$) продукты окисления ароматического углеводорода обнаружены не были.

Из данных табл. 1, 2 следует, что определенной зависимости между размером частиц, оксидным составом поверхности (только для Cu7 – это

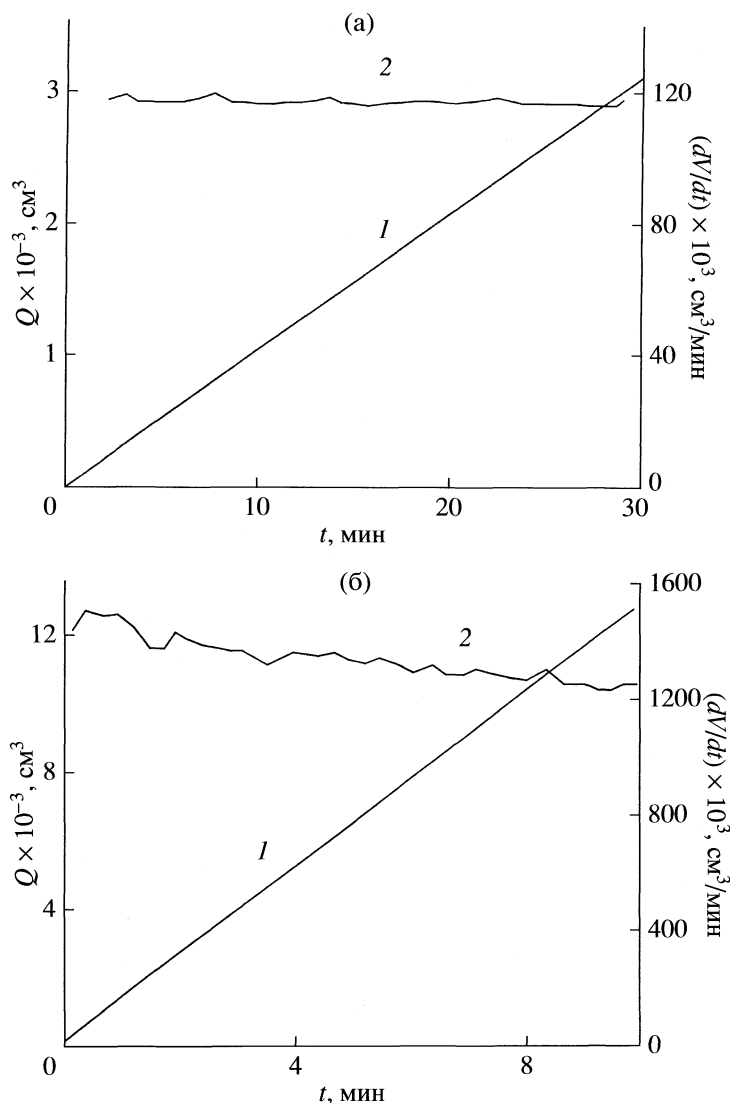


Рис. 1. Поглощение O_2 нанодисперсией ИПБ + АИБН (а) и ИПБ + АИБН + Cu_{10} (б): 1 – кривая поглощения, 2 – скорость поглощения.

Cu_2O , у всех остальных НП – смесь CuO и Cu_2O), содержанием железа, концентрацией ПМЦ, с одной стороны, и количеством поглощенного кислорода, с другой стороны, в ряду электровзрывных НП $Cu7$ – $Cu12$ не прослеживается. Только для поглощенного объема кислорода (Q) наблюдается взаимосвязь с единственной входной характеристикой – температурой начала окисления НП на воздухе ($T_{ок}$): чем ниже значение $T_{ок}$, тем выше значение Q .

Хорошо известно, что сопоставление кинетики окисления углеводородов при гомогенном инициировании процесса и в присутствии гетерогенных катализаторов позволяет эффективно изучать механизм гетерогенно-каталитических реакций в жидкой фазе. Например [7], если катализатор не инициирует цепи, и окисление происхо-

дит только на его поверхности, скорость реакции (w_{Σ}) при одновременном присутствии и катализатора, и гомогенного инициатора равна сумме скоростей в присутствии каждого из этих веществ в отдельности:

$$w_{\Sigma} = (w_{кат} + w_{ин}). \quad (2)$$

Если же катализатор выступает только в роли инициатора цепного окисления, то

$$w_{\Sigma} = (w_{кат}^2 + w_{ин}^2)^{1/2}. \quad (3)$$

Мы сравнили экспериментальные значения скорости поглощения кислорода ИПБ для НП I группы в присутствии только гомогенного инициатора, только НП и при их совместном действии ($w_{ин}$, $w_{ин}$ и w_{Σ}) (табл. 2, 3). При этом обнаружилось, что соответствующие расчетные значения превыша-

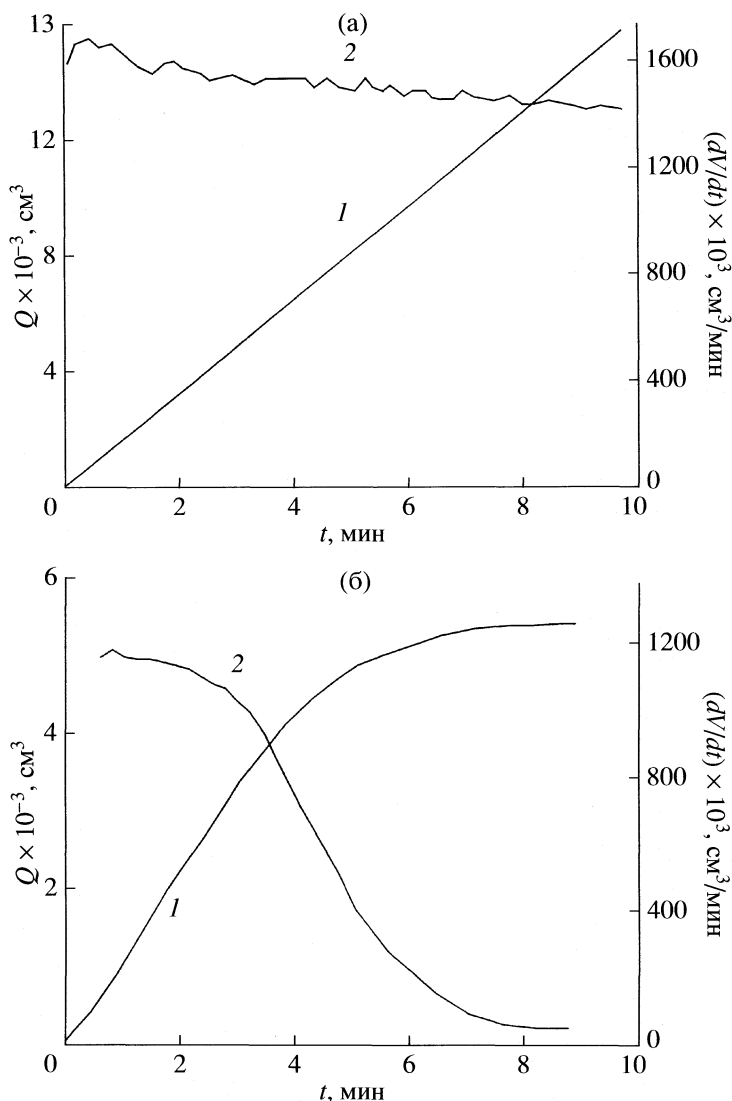


Рис. 2. Поглощение O₂ ИПБ в присутствии электровзрывного НП меди Cu10 (а) и Cu7 (б): 1 – кривая поглощения; 2 – скорость поглощения.

ют экспериментально найденные величины (Δw) (табл. 3) на 33 и 40% для Cu8 и на 22 и 17% для Cu10 соответственно. Вместе с тем графическая зависимость скорости поглощения кислорода ИПБ от навески (m) для электровзрывного НП Cu10 (рис. 2а) имеет линейный характер, а это, в соответствии с литературными данными, ранее полученными для крупнодисперсного оксида меди (II) [9], свидетельствует в пользу иницирующей функции для НП меди. При этом даже после вывода нанодисперсной меди из зоны реакции, ИПБ сохраняет способность поглощать кислород еще в течение 5 мин, что также свидетельствует об иницировании радикалов на поверхности нанодисперсной меди и последующем их выходе в объем ИПБ. Дополнительным аргументом, подтверждающим свободнорадикальный механизм реакции, является тот факт, что добавление инги-

битора ионола к Cu8, Cu11, Cu10 полностью подавляет процесс поглощения кислорода на 12 мин (табл. 2, рис. 4).

Авторами [8, 9] показано соответствие между поглощенным количеством кислорода и конверсией органического субстрата при окислении ИПБ в присутствии гомогенных и гетерогенных крупнодисперсных инициаторов и катализаторов. Сопоставление результатов, полученных в идентичных условиях для электровзрывных НП меди Cu8, Cu10 и Cu11 манометрическим способом и методом микрокалориметрии, позволило нам обнаружить следующие закономерности. Значения скорости окисления ИПБ в присутствии только гомогенного инициатора АИБН, найденные двумя вышеназванными методами, близки по значениям (табл. 4) и удовлетворительно согласуются с

Таблица 2. Влияние нанопорошков Cu на поглощение O₂ изопропилбензолом

Образец	<i>m</i> , мг	Реакционная смесь	$V_{\text{нач}} \times 10^3$, см ³ /мин	$V_{\text{O}_2} \times 10^3$, л	$Q \times 10^4$, моль/л	$w \times 10^6$, моль/(л с)	η , %
АИБН	11.0	ИПБ + АИБН	117	1.19	0.53	8.8	0.06
НП I							
Cu8	3.0	Cu8 + ИПБ	250	3.2	1.41	23.3	0.23
Cu8	100	Cu8 + ИПБ	760	4.0	1.78	29.8	0.25
Cu8	100	Cu8 + ИПБ + АИБН	740	3.9	1.72	29.0	0.28
Cu8	100	Cu8 + ИПБ + И	0	0	0	0	0
Cu10	3.0	Cu10 + ИПБ	240	2.4	1.06	17.9	0.11
Cu10	50.0	Cu10 + ИПБ	1090	10.1	4.51	74.4	0.53
Cu10	100.0	Cu10 + ИПБ	1690	15.1	6.74	112.4	0.70
Cu10	100.0	Cu10 + ИПБ + АИБН	1470	13.3	5.94	99.0	0.60
Cu11	100.0	Cu11 + ИПБ	810	6.6	2.94	49.1	0.37
Cu11	100.0	Cu11 + ИПБ + И	0	0	0	0	0
НП II							
Cu7	100.0	Cu7 + ИПБ	1220	5.4	2.41	40.2	0
Cu9	100.0	Cu9 + ИПБ	450	3.0	1.34	22.3	0
Cu12	100.0	Cu12 + ИПБ	730	3.1	1.38	23.1	0

Обозначения: $V_{\text{нач}}$ – скорость поглощения O₂ в начальный момент наблюдения, см³/мин; V_{O_2} – наблюдаемое количество поглощенного O₂ за 10 мин, л; Q – расчетное количество поглощенного кислорода, моль/л; w – рассчитанная скорость поглощения кислорода, моль/(л с); η – конверсия ИПБ, определенная по результатам жидкостной хроматографии после 10 мин поглощения кислорода; ИПБ + АИБН – ИПБ с гомогенным инициатором; И – ионол, 1.4 мг. Время записи кривой поглощения 10 мин; объем ИПБ – 10 мл; температура 60°C.

литературными данными: $(7-8) \times 10^{-6}$ моль/(л с) [3–5]. Вместе с тем, для НП меди Cu8, Cu10, Cu11, значения $w_{\text{ок}}$ (табл. 4), определенные по кривым тепловыделения (метод микрокалориметрии), оказа-

лись в 2–3 раза ниже, чем по кривым поглощения кислорода (манометрический метод). Эти результаты свидетельствуют в пользу предположения, что лишь часть кислорода, поглощаемого нанодисперсией (НП Cu + ИПБ), расходуется на химическое превращение ИПБ.

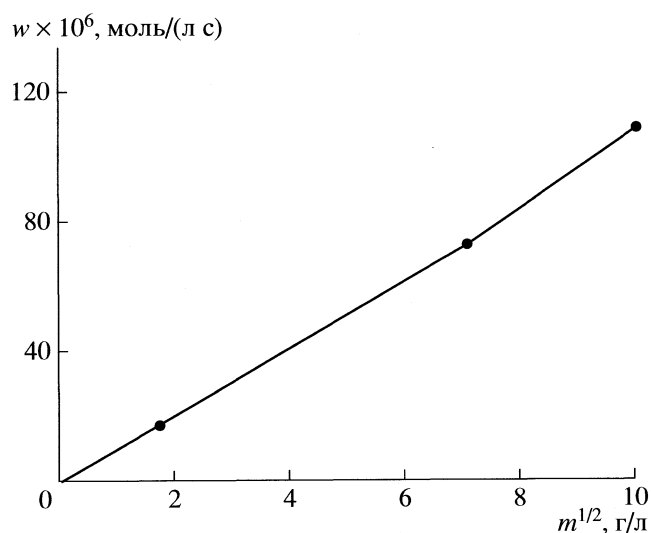


Рис. 3. Изменение скорости поглощения O₂ от количества катализатора Cu10 (каждая точка – среднее значение из четырех измерений).

Интересен также следующий экспериментальный факт, обнаруженный для НП II группы. Если после достижения состояния насыщения углеводородную нанодисперсию переключить на 1–2 мин из режима парциального поглощения в режим кислородного барботажа, то система вновь приобретает способность к газопоглощению, которая сохраняется в течение последующих 10 мин. Подобная цикличность подтверждена для порошков Cu7, Cu9, Cu12 на пяти рециклах, но объем поглощенного кислорода от цикла к циклу уменьшается на 10–15%. При этом выделенные после реакции НП Cu7, Cu9, Cu12 (кривая поглощения кислорода после 10 мин выходит на насыщение), характеризуются понижением исходной концентрации ПМЦ в 2–3 раза, что, в свою очередь, делает возможным для них отдельное определение ПМЦ на поверхности и в объеме наночастиц. Окисления их поверхности (в соответствии с их ИК-спектрами) в ходе реакции не происходит. Кроме того, для НП II группы найдено, что после

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (2) и (3) значения скорости окисления ИПБ $w \times 10^6$, моль/(л с) в присутствии НП и инициатора АИБН

Образец	m , мг	Эксперимент			Расчет	
		$w_{ин}$	$w_{нп}$	$\Sigma w_{(НП + ИПБ + АИБН)}$	w_{Σ}	w'_{Σ}
Cu8	100	8.8	29.8	29.0	38.6	40.8
Cu10	100	8.8	112.4	99.0	121.2	115.8

Примечание. Мощность тепловыделения (W) связана с кинетическими параметрами инициированного окисления ИПБ следующим выражением: $W = \Delta H V k_2 [RH] w_i^{1/2} k_6$; где ΔH – энтальпия окисления ИПБ, равная 111×10^3 Дж/моль; скорость инициирования $w_i = 6.8 \times 10^{-8}$ моль/(л с); параметр $k_2/\sqrt{k_6} = 4.2 \times 10^{-3}$, л^{1/2}/(моль с)^{1/2}; концентрация углеводорода $[RH] = 6.9$ моль/л; $w_{нп}$, $w_{ин}$ – экспериментальные значения скорости поглощения кислорода в присутствии НП или АИБН; $w_{\Sigma} = w_{нп} + w_{ин}$; $w'_{\Sigma} = (w_{нп}^2 + w_{ин}^2)^{1/2}$.

предварительного их выдерживания в течение 2 ч в условиях глубокого вакуума (10^{-6} Торр) σ -кривая, отражающая насыщение реакционной смеси (НП + ИПБ) кислородом, трансформируется в линейную, присущую порошкам I группы. При этом в спектрах ЭПР изменения претерпевают лишь значения полуширины сигнала ΔH и g_f , а концентрация ПМЦ остается постоянной.

Приведенное выше описание экспериментальных результатов указывает на изначальное присутствие в НП активных форм кислорода. Подобное предположение согласуется с литературными данными. Согласно точке зрения ряда авторов, кислород способен растворяться в приповерхностных слоях НП металлов. Например, детальное исследование строения газовых оболочек наночастиц меди и железа, полученных методом конденсации из газовой фазы в атмосфере аргона и затем стабилизированных на воздухе, показало, что

порошки металлов с размерами частиц 50–60 нм (диаметр) представляют собой металлическое ядро сферической формы с растворенным в нем кислородом, покрытое тонким слоем оксида в несколько нм и оболочкой адсорбированного кислорода толщиной более 10 нм [24]. Следовательно, высокая плотность кислорода в адсорбционных слоях может приводить к взаимодействию электронных подсистем атомов кислорода с металлическим ядром на границе раздела “металл-оксид” и обуславливать генерацию определенных форм кислорода. В то же время ранее в электро-взрывных НП серебра размером 10–100 нм уже были определены две формы атомарно адсорбированного кислорода: нуклеофильная (O^{2-}) и электрофильная ($O^{\delta-}$), обе из которых необходимы для протекания реакции эпоксицирования этилена [25]. Авторы работы [26] также связывают изменение химической активности механически акти-

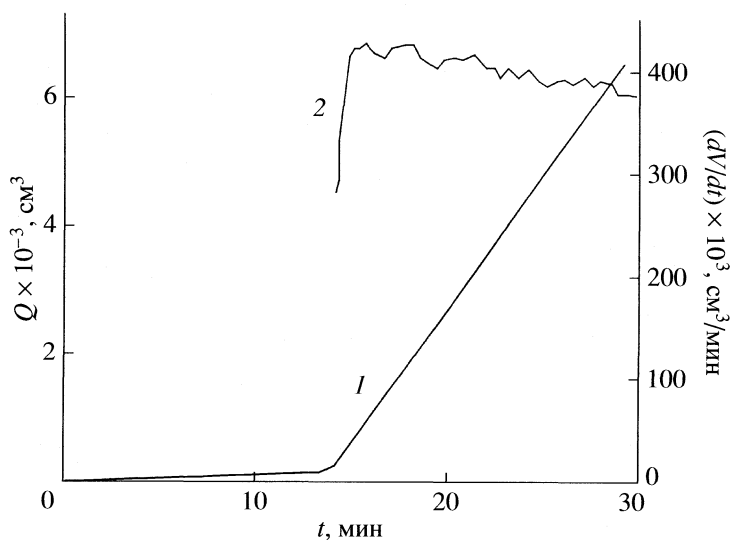
**Рис. 4.** Поглощение O_2 в присутствии НП Cu11 при добавлении ингибитора ионола (1.4 мг): 1 – кривая поглощения, 2 – скорость поглощения.

Таблица 4. Значения скорости окисления ИПБ $w_{\text{ок}} \times 10^6$, моль/(л с), определенные микрокалориметрическим (А) и газометрическим (В) методами в присутствии АИБН и НП

Образец	m , мг	А	В
АИБН	4.0	8.6	8.8
Cu8	10.1	10.3	29.8
Cu10	10.4	43.0	112.4
Cu11	10.5	20.3	49.1

Примечание. Расчет значений скорости окисления ИПБ ($w_{\text{ок}}$) выполняли по формуле: $w_{\text{ок}} = \alpha h / (\Delta H V)$ в соответствии с экспериментальными значениями высоты h (мм), определенными из кривой тепловыделения; α – коэффициент чувствительности микрокалориметра, равный 5.92×10^{-5} Дж/(с мм); ΔH – энтальпия окисления ИПБ, равная 111×10^3 Дж/моль.

вирированной меди с присутствием определенных форм кислорода, генерированных на дефектах.

Таким образом, на основании вышеизложенного правомерно предположить, что окисление ИПБ молекулярным кислородом в присутствии НП меди происходит по гетерогенно-гомогенному механизму, как и в присутствии крупнодисперсных порошков меди и ее оксидов [14]. Но, в отличие от ранее предложенной схемы, иницирование углеводородных радикалов в присутствии наноразмерных порошков меди происходит за счет активных форм кислорода, изначально присутствующих в приповерхностных слоях НП меди.

Таким образом, модельная реакция окисления ИПБ позволила обнаружить новые химические особенности, характерные для меди в наноразмерном состоянии, которые дополняют ранее полученные данные относительно их специфичности как нанореагентов и катализаторов в реакциях образования медьфталоцианина и окисления метанола [27].

Авторы выражают глубокую благодарность В.С. Седому за предоставленные образцы электровзрывных НП меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бойнович Л.Б. // Успехи химии. 2007. Т. 78. № 5. С. 510.
- Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А. и др. // Тез. докл. VII конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004". Новосибирск, 2004. С. 118.
- Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 297 с.
- Цепалов В.Ф., Харитонов А.А., Гладышев Г.П., Эмануэль Н.М. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1261.
- Великов А.А., Карпицкий В.И., Сизова Н.В. // Там же. 1988. Т. 29. Вып. 2. С. 321.
- Михайловский С.В., Гороховатский Я.Б., Евмененко Н.П. // Там же. 1986. Т. 17. Вып. 5. С. 1227.
- Евмененко Н.П., Гороховатский Я.Б., Цепалов В.Ф. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 3. С. 400.
- Поверхностные соединения в гетерогенном катализе / Под ред. О.В. Крылова. М.: Наука, 1975. С. 150.
- Гороховатский Я.Б. // Тр. Всесоюз. конф. "Каталитические реакции в жидкой фазе". Алма-Ата, 1972. С. 85.
- Иоффе И.И., Климова Н.В., Мокроусова И.Я. // Докл. АН СССР. Физ. химия. 1982. Т. 169. № 2. С. 389.
- Федущак Т.А., Ильин А.П. // Матер. IV Всерос. конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем". Москва, 1998. С. 79.
- Kharchyuk V.G., Petrov L.A., Shishmakov A.A. et al. // Abstracts 6-th Intern. Symp. on Nanocomposites and Nanoporous Materials (ISNAM6) Korea, Poonglim Resort, Jeju-Island, 2005. P. 20.
- Скорородова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 5. С. 767.
- Федущак Т.А., Ильин А.П. // Там же. 2002. Т. 75. Вып. 3. С. 359.
- Орешкин В.В., Седой В.С., Чемезова Л.И. // Журн. прикл. физики. 2001. № 3. С. 357.
- Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти: природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. 187 с.
- Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 240 с.
- Пынченков В.И., Писарева С.И., Пшеничникова Т.Л., Феоктистова В.В. Газометрическая установка // А.с. № 1723445, 1992.
- Эмануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Г. и др. Порядок тестирования химических соединений как катализаторов полимерных материалов // Препринт. Черногловка: ОИХФ АН СССР. 1976. 35 с.
- Великов А.А., Вичутинский А.А. Дифференциальный микрокалориметр // А.с. № 1437696, 1988.
- Великов А.А., Карпицкий В.И., Сизова Н.В. // Высокмолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. С. 650.
- Валевич В.В., Седой В.С. // Изв. вузов. Физика. 1998. № 6. С. 70.
- Ильин А.П. // Там же. 1996. № 4. С. 136.
- Петрикин Ю.В., Петрунин В.Ф. // Изв. АН Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1452.
- Бальжинимаев Б.С. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 45, № 3. С. 59.
- Polyboyarov V.A., Lapin A.E., Korotaeva Z.A. et al. // Inorganic Materials. 2005. V. 41. P. 110.
- Федущак Т.А. // Физико-химические свойства нанодисперсных порошков меди и их использование в синтезе фталоцианинов и каталитическом окислении органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2006. 133 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 544.526.5

**НАНОДИСПЕРСНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

© 2009 г. М. П. Федотова*, Г. А. Воронова**, Е. Ю. Емельянова*,
Н. И. Радишевская**, О. В. Водянкина*

*Томский государственный университет

**Томский политехнический университет

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2008 г.

Предложен новый метод синтеза аморфных ультрадисперсных частиц оксида титана, иммобилизованных на поверхности аэрогеля SiO_2 . Синтезированы системы состава $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ с содержанием 3–15 мас. % TiO_2 . Химический состав, структура и морфология поверхности синтезированных катализаторов изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Методом БЭТ оценена удельная поверхность образцов. Фотокаталитическая активность полученных систем исследована в модельной реакции разложения красителя метиленового синего. Обнаружено, что синтезированные системы обладают повышенной активностью по сравнению с TiO_2 Degussa P25.

За прошедшее десятилетие многократно возрос интерес к гетерогенным фотокаталитическим процессам, что вызвано несколькими причинами. Во-первых, фотокаталитические реакции способны протекать с достаточной скоростью при низкой температуре. Во-вторых, фотокаталитическое окисление способно разрушить до низкотоксичных неорганических соединений широкий спектр органических веществ, как в растворе, так и в газовой фазе [1]. В-третьих, некоторые фотокатализаторы эффективно функционируют при облучении их видимым светом, что позволяет использовать солнечную энергию для проведения фотохимических процессов.

Большинство используемых гетерогенных фотокатализаторов – полупроводники с различной шириной запрещенной зоны. Наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью и химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности [1]. Из основных модификаций TiO_2 (рутил, анатаз, брукит) наибольшей фотохимической активностью характеризуется анатаз, ширина запрещенной зоны которого составляет ~3.1 В [2, 3]. На втором месте по активности – рутил, обладающий более упорядоченной кристаллической решеткой. Предполагается, что большая активность анатаза по сравнению с рутилом связана с более высоким положением уровня Ферми, а также способностью анатаза лучше адсорбировать кислород [4]. В кристаллической решетке анатаза плотность упаковки атомов меньше за счет большего значения параметра решетки $c = 9.502 \text{ \AA}$.

При использовании в качестве фотокатализаторов индивидуальных кристаллических фаз активность систем имеет близкий порядок. Для многих процессов фотокаталитического разложения смесь фаз анатаза (70–75%) и рутила (30–25%) в составе фотокатализатора предпочтительнее [3, 5]. Фотокатализатор TiO_2 Degussa P25, состоящий из анатаза и рутила в соотношении ~70/30, а также аморфной доли, во многих процессах фотокаталитического окисления более активен, чем кристаллические фазы в отдельности [1, 6]. Значительное увеличение фотокаталитической активности частиц многофазной природы связывают с эффективностью процесса разделения электронно-дырочной пары. Наличие аморфной фазы, таким образом, значительно влияет на эффективность процессов. Природа подобного действия изучена недостаточно. Отсутствие кристаллической решетки аморфного оксида титана можно рассматривать как наличие большого количества дефектов структуры, являющихся ловушками носителей заряда при их диффузии.

Таким образом, изучение природы фотокаталитического действия аморфного диоксида титана является актуальной проблемой. Для решения этой проблемы необходимо синтезировать и стабилизировать аморфный оксид титана, используя подходящий носитель. Цель работы – разработка метода синтеза аморфных ультрадисперсных частиц оксида титана, стабилизированных на поверхности носителя, и изучение фотокаталитической активности синтезированных систем.

Состав (мас. %) и величина удельной поверхности ($s_{уд}$, m^2/g) образцов, синтезированных методом молекулярного наслаивания

Образец	TiO ₂	SiO ₂	$s_{уд}$
1	3	97	97.8
2	6	94	110.0
3	8	92	111.5
4	10	90	114.2
5	15	85	116.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения физико-химических свойств и каталитических характеристик был синтезирован ряд систем TiO₂/SiO₂ с содержанием TiO₂ от 3 до 15 мас. %. Активный компонент – оксид титана – получен путем нанесения и последующего гидролиза тетраизопропоксида титана (ТТИР). В качестве носителя использован аэрогель SiO₂ ($s_{уд} = 100 m^2/g$), способ получения которого описан в [7]. Синтез систем проводился методом молекулярного наслаивания в атмосфере азота в среде органического растворителя (толуола), тщательно дегидратированного путем перегонки. В толуол вводилась навеска аэрогеля SiO₂, затем добавляли прекурсор ТТИР. Для равномерного распределения на поверхности носителя прекурсор вводился небольшими порциями через равные промежутки времени. После завершения реакции образцы просушивались в вакууме в течение 2.5 ч и прокаливались при температуре 550°C в атмосфере азота в течение 5 ч.

Удельная поверхность образцов измерена однотоочечным методом БЭТ по адсорбции азота на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750. Рентгенофазовый анализ синтезированных систем проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Структура и размер частиц полученных систем исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Philips CM 30 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Химический состав систем изучен методом ИК-спектроскопии на спектрометре ThermoNicolet 5700.

Фотокаталитическая активность систем исследована в модельной реакции разложения красителя метиленового синего (МС) в стационарном режиме. В качестве источника излучения использовано нефльтрованное излучение ртутной лампы ДРШ-250. В реактор объемом 50 мл с кварцевым окном помещались водный раствор МС и навеска катализатора. Полученная суспензия обрабатывалась 10 мин в ультразвуковой ванне для гомогенизации. Во время облучения суспензия тщательно перемешивалась при помощи магнитной мешалки. Через раствор с постоянной скоростью пропусклся воздух для насыщения кислородом и

лучшего перемешивания. Активность катализаторов оценивалась по уменьшению концентрации МС. Анализ раствора на содержание МС проводился спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-256 через равные промежутки времени (предварительно проба центрифугировалась в течение 5 мин на центрифуге ОПН-12 со скоростью вращения 8000 об/мин). Изучено влияние основных параметров, таких как концентрация исследуемого раствора, масса катализатора, время облучения на каталитическую активность полученных систем. Активность синтезированных образцов (степень превращения МС за определенный промежуток времени/масса чистого оксида титана) сравнивалась с активностью коммерческого TiO₂ марки Degussa P 25.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены и исследованы системы, содержащие 3, 6, 8, 10, 15 мас. % TiO₂, нанесенные на носитель – аморфный аэрогель SiO₂. Выбор носителя обусловлен предположением о стабилизации аморфного ультрадисперсного состояния частиц TiO₂ на поверхности носителя за счет образования химических связей Ti–O–Si. В таблице приведены химический состав и величина удельной поверхности для полученных систем. При увеличении содержания оксида титана в образцах величина $s_{уд}$ незначительно возрастает.

На рис. 1 представлены результаты исследования фазового состава синтезированных титаносодержащих катализаторов. Видно, что для систем с содержанием TiO₂ до 8 мас. % обнаруживается только аморфная фаза оксида титана. Таким образом, при содержании TiO₂ менее 8 мас. % происходит образование только аморфного оксида титана. Для системы с содержанием 15 мас. % TiO₂ РФА показывает начало кристаллизации тетрагональной фазы анатаза. Средний размер кристаллитов диоксида титана составил 9–15 нм.

Химический состав исследуемых титаносодержащих катализаторов изучен методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты представлены на рис. 2. Химический состав носителя характеризуется следующей совокупностью полос поглощения (п.п.) 470, 808, 1100, 1640 cm^{-1} (рис. 2, спектр I') [8]. Колебания связей в диапазоне при 1100 cm^{-1} обусловлены асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si. Полосы поглощения (п.п.) при 808, 470 cm^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей Si–O–Si и O–Si–O. Слабая полоса поглощения при 1640 cm^{-1} связана с присутствием адсорбированной воды на поверхности образцов.

При введении в систему оксида титана колебания связей претерпевают ряд изменений (рис. 2,

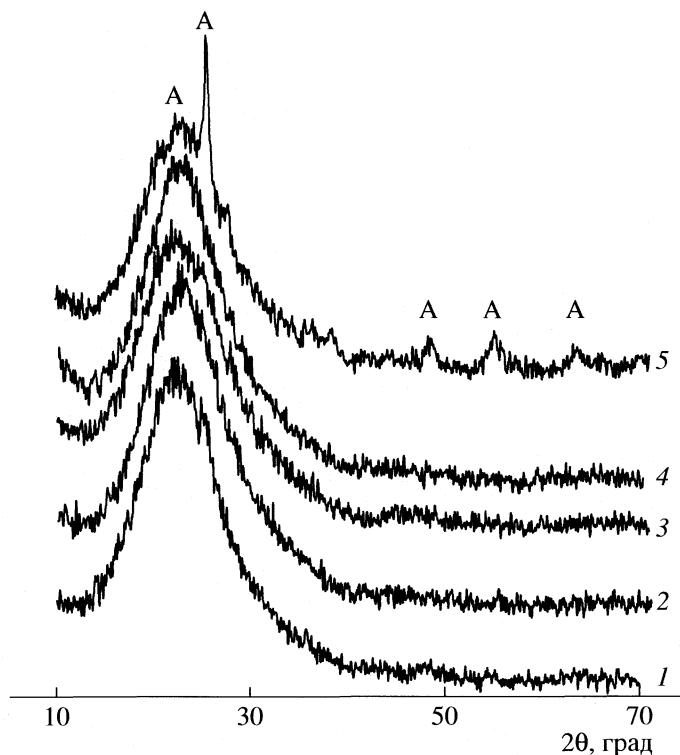


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ с различным содержанием оксида титана: 1 – 3, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10, 5 – 15%; А – анатаз.

спектры 1–5). П.п. при $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями связей Ti-O-Si , интенсивность которых растет с увеличением количества TiO_2 [9, 10]. Наблюдается сдвиг колебаний Si-O-Si в районе 1100 см^{-1} в низкочастотную область для образца, содержащего минимальное количество оксида титана. Это свидетельствует о том, что диоксид титана стабилизирован на поверхности носителя за счет образования химических связей.

При увеличении количества вводимого TiO_2 п.п., соответствующие колебаниям связей Si-O-Si ($1090, 808, 470\text{ см}^{-1}$), сдвигаются в высокочастотную область, что может свидетельствовать о внедрении атомов титана в структуру аморфного SiO_2 , как это показано авторами [11]. По-видимому, для образцов с содержанием 6 и 8% TiO_2 происходит частичное разрушение связей Si-O-Si аморфной матрицы аэрогеля и встраивание атомов титана непосредственно в структуру аэрогеля, наряду с закреплением оксида титана на поверхности, что подтверждается некоторым увеличением удельной поверхности образцов (таблица).

Максимум при $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$, характеризующий образование связи Ti-O-Si , для системы 10 мас. % TiO_2 сдвинут в низкочастотную область по сравнению с другими системами. Для этой системы механизм формирования структуры идет с

разрушением структуры SiO_2 и преобладающим встраиванием атомов титана в аморфную матрицу носителя.

Самые существенные изменения в химическом составе изучаемых систем наблюдаются для образца с содержанием 15 мас. % TiO_2 . Пик п.п. Si-O-Si в районе 1100 см^{-1} сдвигается в низкочастотную область, тогда как максимум п.п. Ti-O-Si при 940--

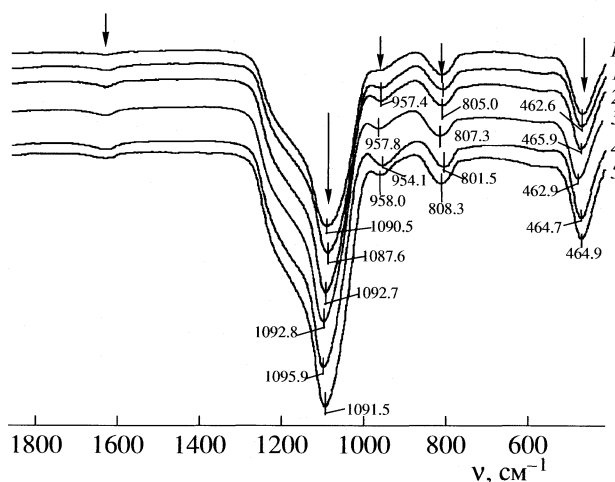


Рис. 2. ИК-спектры катализаторов SiO_2 (I') и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; 1–5 – см. рис. 1.

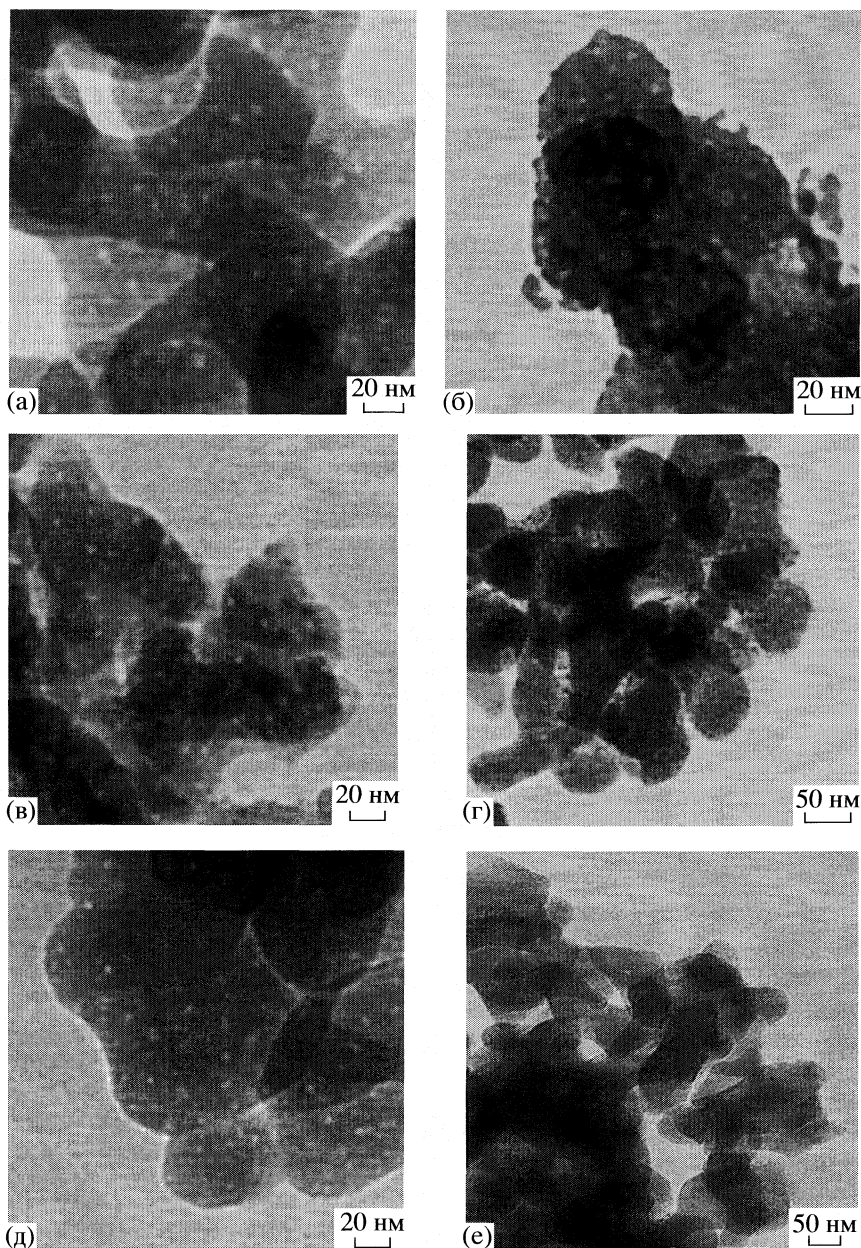


Рис. 3. Исследование структуры фотокаталитических систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ методом ПЭМ. Содержание TiO_2 , мас. %: а – 3, б – 6, в – 8, г – 10, д – 15, е – 0.

960 см^{-1} и п.п. Si-O-Si и O-Si-O при $808, 470\text{ см}^{-1}$ сдвигаются в область высоких частот. По-видимому, данный образец имеет двойственную природу образования связей Ti-O-Si : оксид титана стабилизируется как на поверхности, так и в объеме аморфной матрицы носителя. Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами РФА.

По данным ПЭМ (рис. 3) типичной структурной единицей являются частицы аэрогеля SiO_2 неправильной гантелеобразной формы (50–100 нм) с равномерно распределенными по поверхности частицами нанесенного оксида титана

размерами 5–15 нм. Метод электронографического анализа микрофракционных картин подтверждает существование в образцах преимущественно аморфной фазы – микрофракционные картины для всех систем представляют собой размытое гало, характерное для аморфных фаз.

Активность систем оценивали по величине константы скорости фотокаталитического разложения красителя.

Константы скорости фотокаталитической деструкции ($k_{\text{фк}}$) красителя МС (концентрация кра-

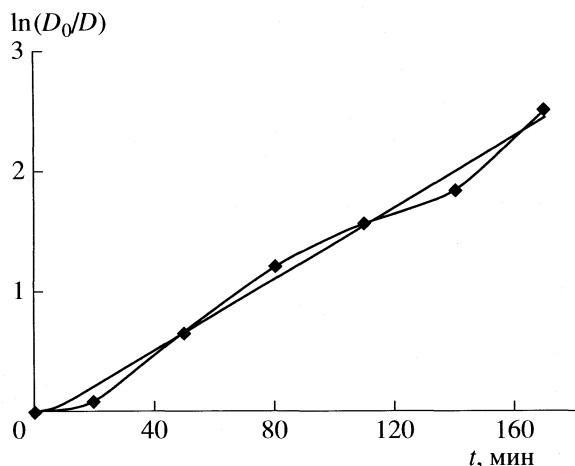


Рис. 4. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка от времени облучения красителя (катализатор 8% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

сителя 5 ppm, загрузка катализатора 5 мг) приведены ниже:

TiO_2 , мас. %	3	8	15	100
$k_{\text{фк}} \times 10^{-4}$, с^{-1}	3	2.41	1.9	2.3

Экспериментальные данные, полученные разными исследователями [12, 13], показывают, что скорость деградации красителей в результате реакции фотокаталитического окисления описывается кинетическим уравнением первого порядка. На рис. 4 приведена зависимость $\ln(D_0/D)$ от времени облучения раствора красителя.

Индивидуальный носитель аэрогель SiO_2 не проявляет активности в процессе разложения МС, активным компонентом полученных систем является оксид титана. Для систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ разного состава наибольшую активность проявляет образец с 3 мас. % TiO_2 . Образец с 8 мас. % TiO_2 проявляет активность несколько ниже. Для образца с 15 мас. % TiO_2 конверсия МС за одинаковый промежуток времени в 1.5 раза ниже по сравнению с образцом, содержащим 3 мас. % TiO_2 .

Активность синтезированных систем превышает активность катализатора TiO_2 Degussa P25.

Только для образца 15 мас. % TiO_2 скорость фоторазложения МС ниже, что можно объяснить тем, что в реакции принимает участие преимущественно поверхностно-распределенный оксид TiO_2 , наличие которого подтверждено методом ИК-спектроскопии. Увеличение содержания TiO_2 , которое приводит к встраиванию атомов титана в структуру аморфного носителя и возникновению кристаллической фазы TiO_2 на поверхности носителя, вызывает снижение активности фотокатализатора. Оксид титана, стабилизированный внутри матрицы аморфного носителя, трудно доступен для реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF № Y3-MP-16-03 и гранта Президента РФ МД-968.2007.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирницкий П.Г., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 203.
2. Bauer R., Waldner G., Fallmann H. et al. // Catal. Today. 1999. V.53. № 1. P. 131.
3. Diebold U. // Surface Science Report. 2003. V. 48. P. 199.
4. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Progress in Solid State Chemistry. 2004. V. 32. P. 33.
5. Mills A., Lee S.K. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. V.155. P. 199.
6. Ohno T., Sakurawa K., Takeida K., Matsumura M. // J. Catal. 2001.V. 203. № 1. P. 82.
7. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Магаев О.В. и др. // Нанотехника. 2007. №4(8). С. 34.
8. Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. // Appl. Catal. B: Environmental. 2001. V. 30. P. 277.
9. Hong S.S., Lee M.S., Park S S., Lee G.-D. // Catal. Today. 2003. V. 87. P. 99.
10. Mohamed M.M., Salama T.M., Yamaguchi T. // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. V. 207. P. 25.
11. Ханходжаева Д.А., Саратов И.Е., Рейхсфельд В.О. и др. // Тр. V Совещ. по химии и практическому применению кремний-органических соединений, 1984. С. 110.
12. Карпинус Е.И., Халявка Т.А., Викторова Т.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 46. № 8. С. 1412.
13. Никазар М., Голиванд К., Маханпур К. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 230.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 54.027

КОНВЕРСИЯ ИЗОТОПООБОГАЩЕННОГО ПО ^{12}C
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В МЕТАН

© 2009 г. А. А. Артюхов, Я. М. Кравец, Ал. А. Артюхов, А. Е. Брыксин,
И. П. Гнидой, А. Л. Устинов

Российский научный центр “Курчатовский институт”. Институт молекулярной физики, Москва
E-mail: oustinov@imp.kiae.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

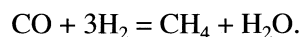
Разработана технология конверсии монооксида углерода в метан. Создана установка с производительностью ~100 л в сутки. Получен изотопообогащенный метан с низким содержанием примесей (<10 ppm).

Производство стабильных изотопов углерода считаетывает не один десяток лет и имеет в настоящее время масштабный характер. Однако основное потребление до настоящего времени находил тяжелый изотоп углерода ^{12}C . В последнее время значительно вырос интерес к различным научно-технологическим применениям легкого изотопа углерода ^{13}C . В первую очередь, пожалуй, этот интерес обусловлен работами по созданию различных новых углеродных в том числе и наноразмерных структур на основе изотопно-чистых материалов: фуллеренов, нанотрубок, графенов, поли- и монокристаллических алмазов.

Развитие работ по синтезу алмазных кристаллов обусловлено рекордно высоким значением теплопроводности даже в поликристаллических структурах при использовании углерода природного состава, а также обнаруженным значительным увеличением теплопроводности при использовании изотопообогащенного углерода [1]. Заметим, что развитие применений легкого изотопа углерода должно позитивно сказываться на экономике ныне более масштабного производства углерода ^{13}C , так как его “отвалы” в виде продукта исчерпанного по ^{13}C , представляют собой ценное сырье для производства легкого изотопа. Так, на установке “Колонна” [2], ориентированной на производство С-13, в стандартном отборном режиме отвал первой ступени содержит ~0.35% изотопа ^{13}C . И дальнейшее обогащение легкого изотопа углерода при использовании этого отвального газа до бычно требуемых концентраций 99.95–99.98% легко решается за один этап на насадочных колоннах с диаметром порядка дюйма. По этой схеме на установке “Колонна” изготовлено несколько тысяч литров оксида углерода с требуемой чистотой по изотопу ^{12}C . Поскольку для синтеза искусственных алмазов используется осаждение углерода при разложении метана, оксид углерода подвергался конверсии в метан.

Для получения качественных алмазных образцов используемый метан должен быть глубоко очищен от ряда примесей. Наиболее жесткие условия на содержание в метане молекулярного азота – не более 10 ppm. В синтезированных партиях метана содержание азота было на уровне сотых долей процента, поэтому необходима была стадия очистки. Кроме того, метан содержал некоторое количество (около десятых долей процента) оксида и диоксида углерода [3], и прямое его использование приводит к дополнительным потерям ценного продукта. Поэтому при очистке метана ставилась цель выделения прочих углеродосодержащих соединений для повторного их использования.

В основе конверсии CO в CH_4 лежит реакция оксида углерода с водородом, протекающая на катализаторе–никеле Ренея:



Цель работы – разработка технологии конверсии монооксида углерода в метан, создание установки с производительностью ~100 л в сутки и разработка 1.2–1.3 м³ $^{12}\text{C}\text{H}_4$. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

Модельные эксперименты со смесями “природного” монооксида углерода с водородом показали, что необходимую производительность можно получить на реакторе объемом ~100 см³ и количестве катализатора ~80 г при температуре 220–250°C. Типичный эксперимент вели следующим образом. В емкости объемом 240 л готовили смесь оксида углерода и водорода состава 1 : 3 с небольшим избытком водорода (8–10% по сравнению со стехиометрическим составом). Смесь до полного перемешивания выдерживалась 15–17 ч.

Никелевый реактор, заполненный катализатором, нагревали до 215–220°C и термостатиро-

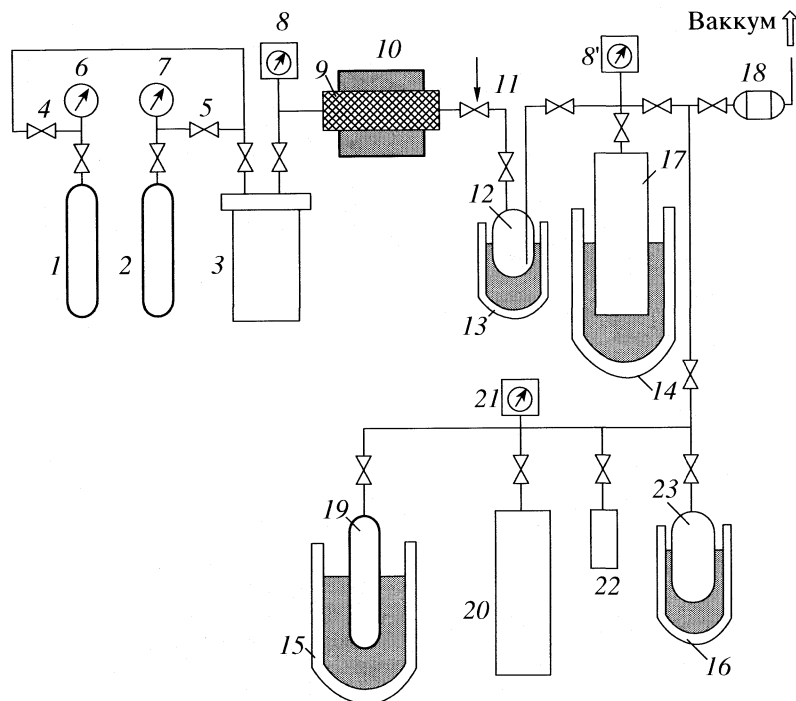


Рис. 1. Принципиальная схема установки для синтеза метана: 1 – баллон с водородом, 2 – баллон с CO , 3 – емкость ($V = 240$ л) для смеси $\text{CO} + \text{H}_2$, 4, 5 – вентили высокого давления, 6, 7 – манометры (0–15 МПа), 8 – датчик давления “Сапфир” (0–150 кПа), 9 – реактор с катализатором, 10 – нагреватель реактора, 11 – дроссель, 12 – прокачная ловушка для сбора H_2O и CO_2 , 13–16 – сосуды Дьюара, 17 – угольная ловушка ($V = 30$ л) для сбора продуктов реакции, 18 – форвакуумный насос, 19 – баллоны для сбора метана, 20 – ресивер ($V = 45$ л), 21 – датчик давления “Сапфир” (0–100 кПа), 22 – емкость для измерения молекулярного веса газа, 23 – угольная ловушка для сбора CO .

вали. С помощью дросселя задавали расход смеси CO и H_2 в реакторе. Образующаяся в результате реакции вода собиралась в прокачной ловушке, охлаждаемой жидким азотом, а метан и непрореагировавшие окись углерода и водород – в угольной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Температура реактора за счет протекания процесса возрастала, поэтому мощность нагревателя контролировали, поддерживая температуру в пределах 220–250°C. Процесс вели при давлении реакционной смеси 210–70 кПа. Понижение давления приводило к уменьшению выхода метана из-за снижения концентрации реагентов или времени их пребывания в зоне реакции.

В продуктах реакции обнаружен диоксид углерода, который отсутствовал в исходной смеси. Появление его, скорее всего, обусловлено образованием промежуточных соединений на поверхности катализатора в ходе процесса. Его содержание составило 3–5 мол %. Гомологи метана (этан, пропан) практически отсутствовали. Диоксид углерода собирался вместе с водой в прокачной ловушке. Чтобы избежать потерь изотопа ^{12}C в виде CO_2 , двуокись углерода отделяли от воды фракционной разгонкой и концентрировали в отдельной емкости. После окончания основного процесса в емкость с CO_2 добавляли водород до

соотношения 1 : 4 и проводили конверсию диоксида углерода в метан в том же реакторе.

Метан и непрореагировавшие оксид углерода и водород, собранные в угольной ловушке, разделяли фракционной разгонкой. При температуре –120–110°C в течение 3 ч проводили вакуумную отгонку водорода, затем, подняв температуру до –60–55°C, отгоняли CO в угольную ловушку. Собранный таким способом монооксид возвращали в технологический цикл. Метан отбирали из угольной ловушки при 40–50°C в емкость, охлаждаемую жидким азотом. Суммарные потери изотопа ^{12}C не превышали 3%. Всего было наработано ~1300 л $^{12}\text{CH}_4$.

Для очистки синтезированного метана создана установка на основе ректификационной колонны. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2. Ректификационная колонна состояла из сложного, с промежуточным хладагентом, конденсатора, насадочной колонны и куба. Кроме того, в состав установки входили: система подачи жидкого азота, блок подачи газа, используемого в качестве промежуточного хладагента, блок подачи метана и блок приема “сдувок” из конденсатора колонны. В качестве основного хладагента в конденсаторе использовался жидкий азот с температурой кипения 77 К. Колонна рассчитана на

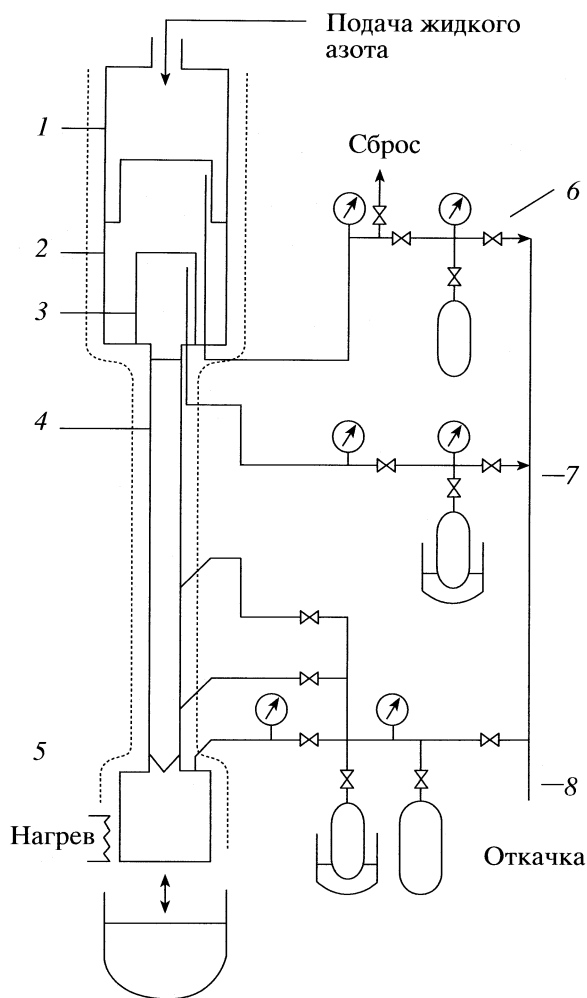


Рис. 2. Принципиальная схема установки для очистки метана; 1 – ванна для жидкого азота, 2 – конденсатор-испаритель CO , 3 – конденсатор метана, 4 – насадочная колонна, 5 – куб колонны, 6 – блок напуска CO_2 , 7 – блок приема газа из конденсатора, 8 – блок напуска метана.

работу при давлении по метану ~ 100 кПа (~ 112 К). Использование сложного конденсатора с применением промежуточного теплоносителя позволило получить нужную температуру на поверхности конденсатора метана и обеспечить стабильный режим колонны. В качестве промежуточного теплоносителя применялся оксид углерода (природного изотопного состава) при давлении ~ 1 МПа.

Насадочная труба колонны имеет внутренний диаметр 25 мм, длину 1.5 м и заполнена спирально-призматической насадкой размером ~ 2 мм, изготовленной из нержавеющей проволоки диаметром 0.2 мм. Эти параметры при разделении изотопных смесей методом низкотемпературной ректификации оксида углерода обеспечивали более 70 теоретических тарелок. Поскольку для выбранного режима работы колонны, давления насыщенных паров азота и оксида углерода превы-

шали давление метана больше чем на порядок, то эффективность колонны оценивалась высокой. В отличие от установок для разделения изотопных смесей [2], где применялась только экранно-вакуумная изоляция, в данном случае колонна теплоизолировалась несколькими слоями на основе полистирола и полиуретана. Паразитные теплопритоки в насадочной части колонны оценивались на уровне нескольких Ватт.

Куб колонны рассчитан на прием нескольких литров сжиженного метана, оснащен регулируемым нагревателем и устройством для охлаждения жидким азотом. Последнее обстоятельство позволяло вначале конденсировать метан непосредственно в куб. При попытке захлаживания колонны подачей газа в насадочную часть колонны или в конденсатор происходило осаждение конденсирующихся примесей на насадке, что приводило к захлебыванию колонны, и она выходила из строя. Блок подачи оксида углерода позволял подавать мерное количество газа в промежуточный объем конденсатора. Стандартный напуск составлял ~ 100 л, варьируя напуск, имелась возможность менять давление метана в колонне.

В блоке приема газа из конденсатора применялась конденсационная ловушка с активированным углем, что облегчало конденсацию более летучих компонент в процессе работы колонны, а также обеспечивало откачку до и после работы колонны до давления $\sim 10^{-1}$ Па. Блок напуска метана включал несколько баллонов разного объема, что позволяло как осуществить полный напуск так и максимально полно извлечь газ из колонны. В начале работы газ напускался в охлажденный куб колонны. Затем подавался жидкий азот в конденсатор и оксид углерода в конденсатор-испаритель, и прекращалось охлаждение куба колонны. При этом начиналось захлаживание насадочной колонны и разгон флегмы.

Тепловой режим колонны контролировался в кубе, в насадочной части и в конденсаторах метана и оксида углерода. Чтобы исключить замораживание в твердую фазу метана в конденсаторе во время переходных процессов, необходимо было поддерживать давление оксида углерода более 0.4 МПа. Это обеспечивалось постоянной тепловой нагрузкой на конденсатор путем изменения мощности нагревателя куба. В стационарном режиме колонна работала при мощности нагревателя ~ 300 Вт, что соответствует флегме ~ 0.6 г/с.

В процессе работы колонны в кубе концентрировались диоксид углерода, высшие углеводороды и другие нелетучие компоненты. Азот, оксид углерода концентрировались в конденсаторе и выводились из колонны. Состав газа контролировался по измерениям на масс-спектрометре и хроматографе. Масс-спектрометрические измерения

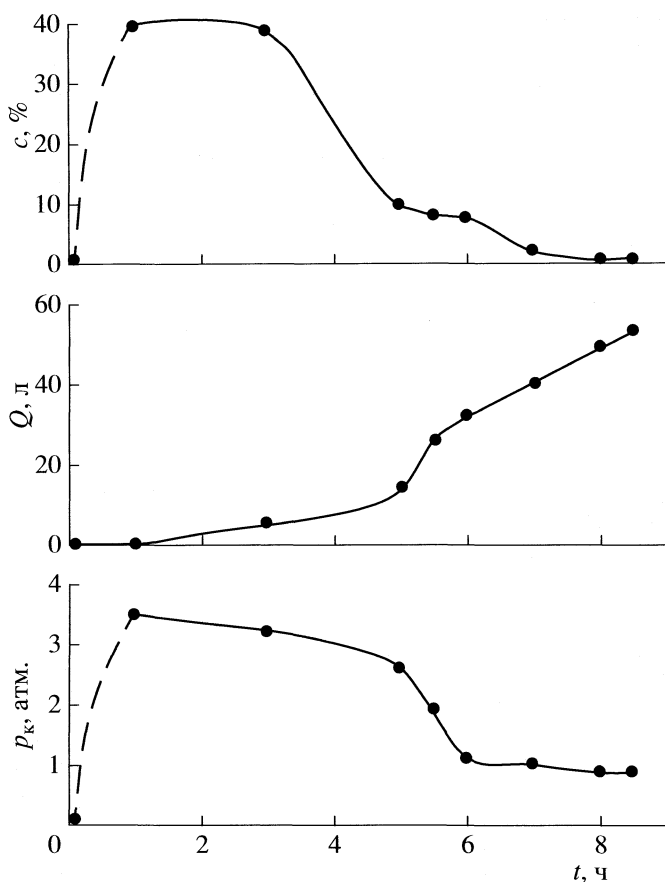


Рис. 3. Изменение концентрации (c) газа с $M = 28$ (масс-спектрометрические измерения), количества выведенного из колонны газа Q и давления в конденсаторе метана (p_k) во время работы колонны.

позволяли контролировать изотопную чистоту метана.

На рис. 3 представлены результаты измерений содержания газа с $M = 28$ в объеме конденсатора, количества выведенного газа из колонны и давле-

ния в конденсаторе. Исходное суммарное содержание оксида углерода и азота составляло $\sim 1\%$. После включения колонны его значение в конденсаторе достигало 40% и по мере удаления газа из колонны снизилось до величины $\sim 0.1\%$. Соответственно на начальном этапе давление в конденсаторе определялось более летучими чем метан компонентами и превышало 0.3 МПа. Поскольку ставилась цель минимизировать потери метана, газ из конденсатора выводился плавным напуском порциями, равными примерно объему конденсатора ~ 1 л. При этом режим колонны был близок к равновесному. После вывода ~ 40 л давление в конденсаторе стабилизировалось. При этом оценка содержания вредных примесей с учетом объема куба и динамической задержки в колонне давала величину ~ 10 ppm. Заметим, что при необходимости увеличения производительности колонны имеется возможность отбора очищенного метана из колонны через одну из трубок, вваренных в насадочную часть.

На завершающей стадии работы при конденсации очищенного метана из колонны в баллон тщательно контролировалась температура куба. При этом вследствие некоторого переохлаждения при испарении жидкого метана имеется практический запас времени, чтобы отделить сконденсированные в кубе в твердую фазу примеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-16564).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инюшкин А.В., Ральченко В.Г., Талденков А.Н. и др. // Краткие сообщения по физике. В печати.
2. Абалин А.С., Бабичев А.П., Герасимов О.Ю. и др. // Сб. докл. VIII Всерос. Междунар. конф. М.: ЦНИИАтоминформ, 2003. С. 156.
3. Артюхов А.А., Кравец Я.М., Артюхов А.А. и др. // Сб. докл. XI Всерос. Междунар. конф. М.: ЦНИИАтоминформ, 2006. С. 286.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСОНОВ
НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ ПРИ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2009 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова

Российская академия наук,

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: lubovfirsova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Предложена математическая модель, описывающая закономерности сорбции комплексонов (состав твердой и жидкой фаз, порядок вымывания элюируемых компонентов относительно зоны сорбированного комплексона) на примере сорбции диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПК) на сульфокатионитах. На основании рассмотренных представлений интерпретированы экспериментальные данные некоторых работ отечественных и зарубежных авторов.

Многие комплексоны, склонные к образованию бетаиновых структур, могут сорбироваться на катионообменных смолах. При использовании в вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) элюентов, содержащих подобные комплексоны, последние могут сорбироваться как в зонах каждого из разделяемых компонентов, так и образовывать на колонне отдельные зоны сорбированных комплексонов. Авторы [1] рассматривали сорбцию гидрооксиэтилендиаминтриуксусной кислоты (ГЭДТК) в виде двухвалентного катиона H_2A^{2+} , длина полосы которого увеличивалась по мере протекания элюирования. Скорость движения переднего фронта полосы ГЭДТА выше скорости заднего фронта. В элюате концентрация ГЭДТА удваивалась по сравнению с элюентом.

Наличие в составе элюента сорбирующегося комплексона вносит в ВКХ элементы фронтальной хроматографии (ФХ), закономерностями которой обусловлено появление собственно зон сорбированных комплексонов, различие скоростей движения передней и задней границы и значительное превышение концентрации комплексона в элюатах по сравнению с исходной концентрацией в элюенте. Главное допущение, сделанное авторами [1], заключается в том, что они пренебрегли сорбцией ионов водорода и рассматривали зону сорбированного комплексона лишь как дополнительную зону удерживающего иона.

В данной работе нами проведено полное математическое описание ионообменных процессов в зоне сорбированного комплексона и определены положения зон разделяемых элементов относительно зоны сорбированного комплексона.

При заданном составе элюента – концентрации комплексона $[A_p]$, вытеснителя (иона щелочного металла или аммония) $[D_p]$, соли слабой кислоты $[B_p]$ и соли сильной кислоты $[S]$ распределение концентраций в зоне сорбированного комплексона в обеих фазах рассчитывается с помощью уравнений материального баланса, электронейтральности и рекуррентных соотношений фронтальной хроматографии:

$$[H] = X_A[A] + X_B[B] + [OH] + [S], \quad (1)$$

$$[A_p] = Y_A[A], \quad (2)$$

$$[B_p] = Y_B[B], \quad (3)$$

$$[\bar{A}] = [A_p]Q/[D_p], \quad (4)$$

$$[\bar{H}] = \Delta[H]Q/[D_p], \quad (5)$$

$$l\Delta[A] + \Delta[H] = [D_p], \quad (6)$$

$$\Delta[A] = [A_p] - [\bar{A}], \quad (7)$$

$$K_{A-H} = \frac{[\bar{A}]}{[H_{n+l}A]} \left(\frac{[H]}{[\bar{H}]} \right)^l, \quad (8)$$

где

$$[\bar{A}] \equiv \overline{[H_{n+l}A]}, \quad (9)$$

$$[H_{n+l}A] = [H]^{n+l} [A] \prod_{i=1}^{n+l} k_i, \quad (10)$$

$$Y = \sum_{i=0}^{n+l} [H]^i \prod_{j=0}^i k_j, \quad (11)$$

Результаты расчета концентраций и фактора селективности в зоне сорбированного комплексона

Параметр	ДТПА	ДТПА	ДТПА	ДТПА	ДТПА + Cit	ДТПА + Cit	ДТПА
Элюент							
$c \times 10^2$	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54 + 1	2.54 + 1.48	5.09
pH	5	7.5	11	7.5	7.5	7.5	7.5
$[\bar{D}_p] \times 10^2$	7.224	7.852	12.72	7.852	10.84	12.26	15.17
$K_{A-H}Q$	6.5	6.5	6.5	3.5	3.5	3.5	3.5
l	2	2	2	2	2	2	2
твердая и жидкая фазы зоны сорбированного комплексона							
pH	1.805	1.799	1.768	1.802	1.776	1.767	1.739
$[A] \times 10^{19}$	1.052	1.041	1.012	1.047	0.971	0.952	1.056
$2\bar{x}_A = 2[\bar{A}]/D_p$	0.881	0.884	0.901	0.844	0.859	0.864	0.889
\bar{x}_H	0.119	0.116	0.099	0.156	0.141	0.136	0.111
$[A_p] \times 10^2$	5.728	6.016	8.274	5.857	7.199	7.846	11.80
$\alpha(0)_{Cu-A} \times 10^3$	5.03	4.89	3.96	9.21	8.21	7.80	5.72
$\alpha(0)_{Ni-A} \times 10^2$	0.725	0.703	0.571	1.327	1.18	1.12	0.824
$\alpha(0)_{Zn-A}$	0.453	0.396	0.358	0.936	0.739	0.702	0.516
$\alpha(0)_{Cd-A}$	3.86	3.75	3.06	7.08	6.29	5.98	4.44
$\alpha(0)_{Cr-A}$	0.720	0.676	0.447	1.73	1.34	1.20	0.693
$\alpha(0)_{Ho-A}$	2.12	1.99	1.31	5.09	3.92	3.51	2.02
$\alpha(0)_{D-A}$	1.181	1.192	1.276	1.650	1.700	1.726	1.950

$$X = \sum_{i=1}^{n+l} (n-i)[H]^i \prod_{j=0}^i k_j, \quad (12)$$

где $k_0 = 1$. В (1)–(12) $[H]$, $[A]$, $[B]$, $[OH]$, $[H_{n+l}A]$ – концентрации свободных ионов в растворе; $[\bar{H}]$, $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$, $[\bar{OH}]$ – концентрации ионов в фазе смолы; X , Y – функции концентрации ионов водорода; k – константа протонирования; K_{A-H} – константа ионного обмена; l – заряд иона, в виде которого сорбируется комплексон.

В таблице приведены результаты расчета распределения концентраций в обеих фазах в зоне сорбированного комплексона в зависимости от состава элюента и констант ионного обмена. Значения констант, используемых при расчете, взяты из [2–4].

Как следует из приведенных в таблице данных, рост концентрации вытеснителя в элюенте (за счет увеличения pH элюента) приводит к увеличению концентрации комплексона в растворе и твердой фазе и соответственно снижению концентрации ионов водорода в твердой фазе, что должно смещать равновесие в сторону образова-

ния катионных форм комплексона меньшего заряда, как это было экспериментально установлено в [5].

При уменьшении концентрации вытеснителя в элюенте происходит уменьшение фактора селективности $\alpha(0)_{D-A}$ (предельного коэффициента разделения при $[D]$, $[\bar{D}] \rightarrow 0$), определяемого с помощью уравнения:

$$\alpha(0)_{D-A} = \frac{K_{D-H}}{K_{A-H}Q} \frac{[H]}{\bar{x}_H} P_A, \quad (13)$$

где

$$P_A = [A_p]/[H_{n+l}A], \quad (14)$$

$$\bar{x}_H = [\bar{H}]/Q, \quad (15)$$

K_{D-H} , K_{A-H} – константы ионного обмена; Q – емкость катионита, мг-экв/мл. Следовательно, вытеснитель может проникать в зону сорбированного комплексона, уменьшая концентрацию последнего в обеих фазах [5].

Определение положения зон разделяемых ионов металлов относительно зоны сорбированного комплексона фактически сводится к решению задачи элюирования смесью веществ, одним из которых

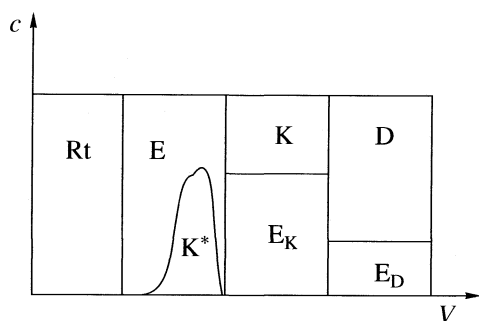


Рис. 1. Расположение зон в элюатах при элюировании смесью двух веществ, обладающих различным по сравнению с элюируемым компонентом средством к смоле; Rt – произвольный удерживающий ион.

является ион щелочного металла или аммония, обладающий бóльшим средством к смоле, чем вытесняемые компоненты, другим – комплексон. При рассмотрении задачи элюирования смесью веществ наибольший интерес представляет случай, когда одно из веществ обладает бóльшим средством к смоле по сравнению с элюируемым компонентом, а второе – меньшим.

При установлении режима параллельного переноса – рекуррентные соотношения:

$$\frac{[\bar{K}]}{[K]} = \frac{[\bar{D}]}{[D]} = \frac{[\bar{E}_K] - [\bar{E}_D]}{[E_K] - [E_D]}. \quad (16)$$

распределение компонентов по зонам схематически представлено на рис. 1.

Если известна концентрация элюируемых компонентов в элюенте $[D]$, $[E_D]$, их коэффициенты разделения

$$\alpha_{D-E_D} = \frac{[\bar{D}][E_D]}{[D][\bar{E}_D]}, \quad (17)$$

а также коэффициент разделения вытесняемого компонента с компонентом элюента, имеющего меньшее средство к смоле

$$\alpha_{K-E_K} = \frac{[\bar{K}][E_K]}{[K][\bar{E}_K]}, \quad (18)$$

то воспользовавшись рекуррентным соотношением (16), определим концентрацию $[E_K]$:

$$[E_K] = \frac{1 - 1/\alpha_{D-E_D}}{1 - 1/\alpha_{K-E_K}} [E_D]. \quad (19)$$

Или, обозначив

$$\gamma_{E_D} = [E_D]/([E_D] + [D]), \quad (20)$$

получим

$$[E_K] = \frac{1 - 1/\alpha_{D-E_D}}{1 - 1/\alpha_{K-E_K}} \gamma_{E_D} ([E_D] + [D]). \quad (21)$$

И так как $[K] + [E_K] = [E_D] + [D]$, то

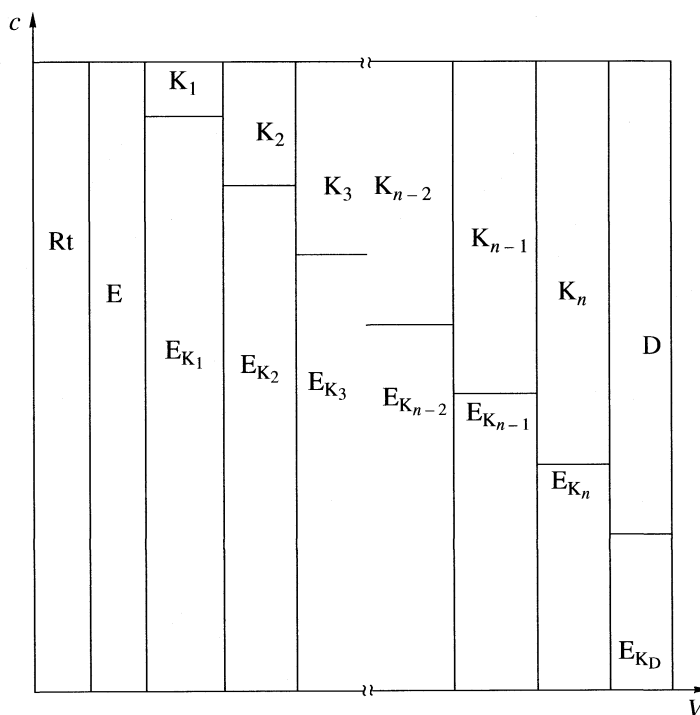


Рис. 2. Элюирование смесью двух веществ многокомпонентных систем.

$$[K] = ([D] + [E_D]) \left(1 - \gamma_E \frac{1 - 1/\alpha_{D-E_D}}{1 - 1/\alpha_{K-E_K}} \right). \quad (22)$$

Следствия из уравнений (20)–(22):

1) при $\alpha_{D-E_D} \gg 1$ и $\alpha_{K-E_K} \gg 1$, имеем $[E_K] \rightarrow [E_D]$ и $[K] \rightarrow [D]$, т.е. компонент E проскакивает через зону компонента K, не сорбируясь;

2) так как по условию $\alpha_{D-E_D} > \alpha_{K-E_K}$, то $[E_K] > [E_D]$, а $[K] > [D]$; следовательно, при элюировании смеси компонентов концентрация каждого компонента $[K_i]$ ниже концентрации каждого последующего (рис. 2), изменяясь в пределах от 0 до $[D]$;

3) при $[K] = 0$ критическое значение γ_{E_D} , определяемое уравнениями

$$\gamma_{\text{крит}_{E_D}} = \frac{1 - 1/\alpha_{K-E_K}}{1 - 1/\alpha_{K-E_K}} \quad (23)$$

или при $\alpha_{D-E_D} \gg 1$

$$\gamma_{\text{крит}} = 1 - 1/\alpha_{K-E_K}, \quad (24)$$

характеризует состав элюента, при котором происходит переход из элютивного в вытеснительный режим.

Следовательно, условие $\gamma_{E_D} < \gamma_{\text{крит}_{E_D}}$ соответствует вытеснительному режиму элюирования компонента K, а

$$\gamma_{E_D} > \gamma_{\text{крит}_{E_D}}$$

– элютивному режиму элюирования компонента K (рис. 2), или, наоборот, при заданном составе элюента может быть определен компонент с предельным значением $\alpha_{\text{крит}_{K-E}}$, для которого еще сохраняется вытеснительный режим.

Элюирование ионов цветных металлов, редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов элюентами, содержащими комплексоны, представляет собой частный случай элюирования смесью веществ, осложненный амфотерными свойствами комплексонов. Порядок вымывания элюируемых компонентов относительно зоны сорбированного комплексона определяется величиной предельного коэффициента разделения (при $[M], [\bar{M}] \rightarrow 0$):

$$\alpha(0)_{M-A} = \frac{P_A \bar{x}_H K_{M-H} Q^{n_M-1}}{P_M [H] K_{A-H} Q}, \quad (25)$$

где K_{M-H} – константа обмена, P_M – функция закомплексованности иона металла:

$$P_M = ([M] + \sum [M_i A_j]) / [M],$$

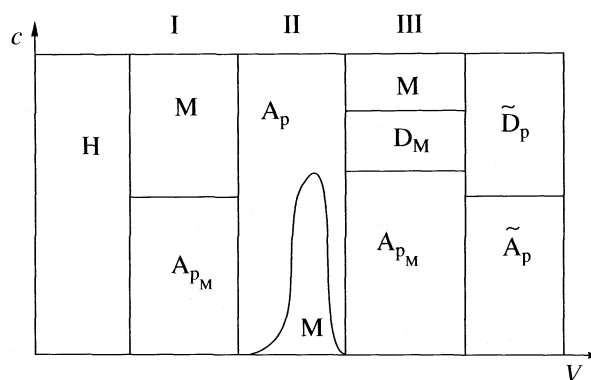


Рис. 3. Распределение зон в элюатах при элюировании ионов металлов элюентами, содержащими комплексоны; A_{p_M} – общая концентрация комплексона в зоне металла.

где $[M]$ – концентрация иона металла, $\sum [M_i A_j]$ – сумма концентраций комплексов, образующихся в системе.

При $\alpha(0)_{M-A} < 1$ элюируемый ион вытесняется зоной сорбированного комплексона, в соответствии с выпуклой или S-образной изотермой вытеснения (рис. 3, позиция I). При $\alpha(0)_{M-A} > 1$ характер элюирования определяется составом элюента в соответствии с уравнениями (23), (24). В этом случае элюируемый компонент может вымываться либо в элютивном режиме (рис. 3, позиция II), либо в вытеснительном режиме (рис. 3, позиция III).

В таблице приведены значения $\alpha(0)_{M-A}$, с помощью которых можно интерпретировать некоторые экспериментальные литературные данные, связанные с сорбцией комплексонов.

Как следует из приведенных данных, Cu и Ni вымываются по позиции I, как показано в [5, 6], Co (Zn) вымываются по позиции II [6], РЗЭ, Cd – по позиции III.

При изменении состава элюента (увеличении рН элюента, введении буферных или солевых добавок, концентрировании) возможен переход из позиции в позицию в том или ином направлении. Такой же переход возможен при изменении отношения констант обмена (25), при изменении свойств сорбента (степени сшивки, набухания и т.п.). Например, положение зоны РЗЭ на катионитах типа КУ-2 × 8, КУ-4 или Dowex-50 × 8 при элюировании растворами ДТПА соответствует позиции III [7]. Однако, как показано в работе [8], на катионитах типа КУ-6, КУ-160 положение зоны РЗЭ смещается в позицию II с характерной колоколообразной кривой элюирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hagivara Z., Oki H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 1. P. 291.
2. *Маторина Н.Н., Шепетьюк Л.В., Чмутов К.В.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 112.
3. *Маторина Н.Н., Шепетьюк Л.В., Чмутов К.В.* // Там же. 1967. Т. 41. № 1. С. 131.
4. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. N.Y.; L.: Plenum Press, 1972.
5. *James D.B., Powell J.E., Spedding F.N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 19. № 1–2. P. 1583.
6. *Маслова Г.Б., Коришунова С.П., Рудман Л.Э. и др.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2658.
7. *Чувелева Э.А., Назаров П.П., Чмутов К.В.* // Там же. 1976. Т. 50. № 5. С. 1316.
8. *Чувелева Э.А., Назаров П.П., Чмутов К.В.* // Там же. 1976. Т. 50. № 5. С. 1318.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ СОРБЦИИ И УДЕРЖИВАНИИ
СОРБАТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2009 г. Н. М. Хамалетдинова*, О. В. Кузнецова*, А. Н. Егорочкин*, Я. И. Яшин**,
Т. И. Лопатина*, М. П. Шурыгина*

*Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

**Научно-производственное объединение “Химвтоматика”, Москва

E-mail: yashinchrom@comail.ru, olga@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 14.07.2008 г.

Изучено влияние заместителей на хроматографические параметры удерживания. На примере шести серий показано существование корреляции между исследуемыми величинами и константами Гаммета – Тафта. Установлено, что влияние заместителей на параметры удерживания в газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии складывается из трех эффектов: индуктивного, резонансного и поляризационного.

Газоадсорбционную (ГАХ) и газожидкостную хроматографию (ГЖХ) широко используют для изучения процессов адсорбции и межмолекулярных взаимодействий. В хроматографии наблюдаются самые разнообразные виды взаимодействий – от универсальных неспецифических, которые проявляются в различной степени во всех случаях, до специфических, таких как ориентационные электростатические взаимодействия, водородная связь, образование комплексов с переносом заряда и лигандообменных комплексов [1].

Известны многочисленные данные (см. например [2, 3]), посвященные установлению корреляционных зависимостей между величинами удерживания и различными параметрами (характеристики адсорбента, физические свойства исследуемых веществ, природа элюента). В то же время поиск адекватных соотношений, связывающих параметры удерживания со строением молекул, остается актуальной проблемой в хроматографии.

Для предсказания характеристик удерживания используют принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) в виде корреляционных уравнений Гаммета–Тафта [2]:

$$R = a + b\sigma_I + c\sigma_R, \quad (1)$$

где R – параметры удерживания данного соединения, σ_I и σ_R – индуктивная и резонансная константы заместителя соответственно. Применение уравнений Гаммета–Тафта оказалось плодотворным в случаях существенного вклада специфических сил в общую энергию межмолекулярного взаимодействия [2, 3].

Известно [4–8], что внутримолекулярные взаимодействия в нейтральных молекулах RX и электронодефицитных системах $R^{q+}X$, несущих

заряд q^+ на реакционном центре R , существенно различаются. Взаимодействие между реакционным центром R^{q+} и заместителем X помимо индуктивного и резонансного эффектов включает также поляризационный эффект. Данный эффект оказывает существенное влияние на такие спектральные характеристики в растворе, как энергии полос переноса заряда в УФ-спектрах комплексов с переносом заряда [6], сдвиги частот валентных колебаний ($\Delta\nu$) связи $O-H$ фенола в ИК-спектрах его H -комплексов [7].

Поляризационный эффект в системах типа $R^{q+}X$ обусловлен зарядом q на R . Заряд q поляризует заместитель X , индуцируя в нем диполь. Энергия поляризационного взаимодействия определяется соотношением [4–8]:

$$E_{es} = -q^2\alpha/(2\epsilon r^4), \quad (2)$$

где α – поляризуемость заместителя, ϵ – диэлектрическая постоянная, r – расстояние от заряда q до индуцированного диполя.

При адсорбции молекул на полярных адсорбентах определяющую роль играют специфические взаимодействия [9]. При этом сорбирующаяся молекула в целом становится электронодефицитной [1]

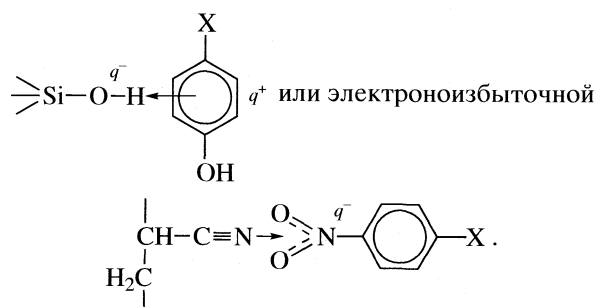
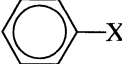
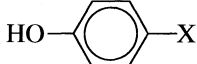
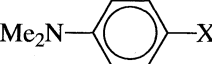


Таблица 1. Дифференциальные молярные изменения внутренней энергии $-\Delta\bar{U}$, кДж/моль (серии I, II), логарифмы объема удерживания $\lg V'_R$ (серии Ia, IIa), изменения энергии адсорбции Гиббса ΔG° , кДж/моль (серия III), индуктивные σ_I , резонансные $\sigma_R(\sigma_R^+)$ и поляризационные σ_α константы заместителей X

X						σ_I	σ_R	σ_R^+	σ_α
	$-\Delta\bar{U}$ (I) [9]	$\lg V'_R$ (Ia) [17]	$-\Delta\bar{U}$ (II) [12]	$\lg V'_R$ (IIa) [17]	ΔG° (III)				
H	40.7	0.913	63.2	—	143.5	0	0	0	0
Me	44.5	1.064	66.6	2.418	135.7	-0.05	-0.12	-0.26	-0.35
Et	49.1	1.182	—	2.542	—	-0.05	-0.10	-0.25	-0.49
<i>i</i> -Pr	52.1	—	—	—	—	-0.03	-0.12	-0.25	-0.62
<i>t</i> -Bu	55.9	—	72.4	—	—	-0.07	-0.13	-0.19	-0.75
CN	—	1.891	—	3.717	136.8	0.51	0.15	0.15	0.46
COH	—	2.07	—	3.984	155.7	0.33	0.09	0.40	-0.46
OH	—	—	—	—	—	0.33	-0.07	-1.25	-0.03
OCH ₃	57.1	1.485	74.9	2.830	140.9	0.29	-0.56	-1.07	-0.17
F	41.2	0.942	60.7	2.439	—	0.45	-0.39	-0.52	0.13
Cl	43.3	1.336	64.5	2.884	—	0.42	-0.19	-0.31	-0.43
Br	45.8	1.539	66.2	3.097	110.6	0.45	-0.22	-0.30	-0.59

Примечание. Стандартный набор констант σ_I , $\sigma_R(\sigma_R^+)$, σ_α использовался нами ранее [4–7].

Появление частичного заряда q^+ или q^- на адсорбционном центре поляризует заместители X и индуцирует в них диполи. Таким образом, имеются основания полагать, что при изучении адсорбции необходимо принимать во внимание не только индуктивный и резонансный эффект заместителей, но и электростатическое взаимодействие (поляризационный эффект). Насколько нам известно, до настоящего времени влияние поляризационного эффекта при адсорбции не учитывалось.

Целью данной работы является более детальное рассмотрение влияния заместителей на параметры удерживания в газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии. При этом использование корреляционного анализа позволяет, во-первых, дать однозначный ответ на вопрос о поляризационном эффекте и, во-вторых, количественно оценить вклады отдельных составляющих общего эффекта заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали *para*-замещенные производные N,N-диметиланилина, содержащие заместители: H, CH₃, CN, COH, OCH₃, Br (табл. 1). 4-Метокси-N,N-диметиланилин синтезировали по методике [10]; 4-нитрил-N,N-диметиланилин (“Fluka”) очищали двукратной возгонкой; 4-метил-N,N-диметиланилин (“Aldrich”), N,N-диметиланилин (“Aldrich”) перегоняли; 4-формил-N,N-диметиланилин (“Fluka”) и 4-бром-N,N-диметиланилин (“Aldrich”) перекристаллизовывали из гексана.

Измерения параметров хроматографического удерживания *para*-замещенных диметиланилинов проводили на газовом хроматографе “Цвет-800” (Россия) с применением стальной колонки 3 × × 200 мм, наполненной сорбентом Силохром С120. Газ-носитель – гелий, расход подвижной фазы – 30 мл/мин. Для всех измерений использовали предельно разбавленные растворы *para*-замещенных диметиланилинов в толуоле, регистрируемые катарометром. Для определения мертвого объема использовали аргон. Измерения проводились при 230, 240 и 250°C. Значения энергии адсорбции Гиббса ΔG° определяли по методике [11].

Корреляционные уравнения рассчитаны нами с помощью стандартных программ Statgraphics 3.0 (метод наименьших квадратов, обработка на 95%-ном доверительном уровне).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При малом заполнении поверхности инертного однородного адсорбента важной термодинамической характеристикой межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент в газоадсорбционной хроматографии служат дифференциальные изменения внутренней энергии при адсорбции $-\Delta\bar{U}$ [1].

По определению [1]:

$$-\Delta\bar{U} = \bar{q}_V, \quad (3)$$

где \bar{q}_v – дифференциальная теплота адсорбции при постоянном объеме.

По уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta\bar{F} = \Delta\bar{U} - T\Delta\bar{S}, \quad (4)$$

где $\Delta\bar{F}$ – дифференциальное изменение энергии адсорбции Гельмгольца, а $\Delta\bar{S}$ – дифференциальное изменение энтропии при адсорбции. По мере заполнения первого адсорбционного слоя величина $\Delta\bar{S}$ уменьшается [1]. Это связано с уменьшением подвижности адсорбированных молекул. Энтропийный вклад $T\Delta\bar{S}$ в величину дифференциального изменения энергии адсорбции Гельмгольца $\Delta\bar{F}$ при 293 К составляет не более 10% от вклада величины $-\Delta\bar{U}$ [1]. Это позволяет с хорошим приближением свести уравнение Гиббса–Гельмгольца (4) к соотношению:

$$\Delta\bar{F} \approx \Delta\bar{U}. \quad (5)$$

Для производных бензола [9] и фенола [12] получены зависимости между величинами $-\Delta\bar{U}$ и $\Delta\nu$ ($\Delta\nu$ – сдвиг частоты валентного колебания связи О–Н фенола в ИК-спектрах) общего вида:

$$-\Delta\bar{U} = a\Delta\nu + b. \quad (6)$$

Из линейных зависимостей вида (6) следует, что в качественном отношении закономерности межмолекулярного взаимодействия в растворе и при адсорбции близки. Поэтому на основании работы [7] влияние заместителей на $-\Delta\bar{U}$ должно описываться трехпараметровым корреляционным уравнением типа:

$$-\Delta\bar{U} = -\Delta\bar{U}_H + a\sigma_I + b\sigma_R + c\sigma_\alpha, \quad (7)$$

где $-\Delta\bar{U}_H$ – значение $-\Delta\bar{U}$ при $X = H$, σ_R – резонансная константа заместителя X при малом заряде q на центре R_π , σ_α – константа, характеризующая поляризационный эффект заместителей X [4].

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) отличается от газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) более сложными межмолекулярными взаимодействиями. Суммарный процесс распределения сорбата между газовой фазой и сорбентом включает, по меньшей мере, три элементарных сорбционных процесса: распределение газ – жидкость; адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость – газ и твердый носитель – жидкость [13].

По данным [13] сорбционный процесс в ГЖХ в основном определяется равновесием газ – жидкость. Поэтому относительное удерживание r равно коэффициенту распределения K жидкость – газ:

$$r = K. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что $r = V'_R/V'_{R,cp}$ (V'_R – приведенный объем удерживания определяемого

вещества; $V'_{R,cp}$ – приведенный объем удерживания стандартного вещества), на основании известной связи K с энергией растворения Гиббса [14], можно записать уравнение:

$$\Delta G_s^\circ = -2.3RT \lg V'_R + C, \quad (9)$$

где ΔG_s° – стандартная энергия растворения Гиббса; C – коэффициент, зависящий от условий проведения хроматографического эксперимента.

Согласно работам [15, 16] для индексов удерживания выполняется соотношение, аналогичное уравнению (9):

$$\Delta G_s^\circ = -2.3RTb\Delta I, \quad (10)$$

где b – угловой коэффициент линейной зависимости между логарифмами исправленных времен удерживания и числом атомов углерода в молекуле. Параметр ΔI характеризует различие в полярном взаимодействии хроматографируемых веществ с неподвижной фазой в ГЖХ [16].

Таким образом, наличие пропорциональностей (9) и (10) означает, что хроматографические параметры $\lg V'_R$ и ΔI подчиняются принципу линейной зависимости между изменениями свободных энергий (ЛСЭ) [4–7]. Благодаря выполнению принципа ЛСЭ и постулата о независимости и аддитивности влияния различных эффектов заместителей, для описания межмолекулярных взаимодействий сорбент – сорбат в газожидкостной хроматографии можно применить корреляционные уравнения Гаммета – Тафта в виде соотношения (7).

Первоначально рассмотрим дифференциальные мольные изменения внутренней энергии $-\Delta\bar{U}$ производных бензола (серия I) и *para*-замещенных фенолов (серия II), а также изменения энергии Гиббса ΔG° *para*-замещенных диметиланилинов (серия III) при адсорбции на гидроксिलированном силохроме в газовой фазе (табл. 1).

Для серий I, II и III получены двух- и трехпараметровые корреляционные уравнения:

$$-\Delta\bar{U} (I) = -(44.9 \pm 2.6) + (21.9 \pm 9.2)\sigma_I + (31.1 \pm 12.8)\sigma_R \quad (11)$$

$$R = 0.626, \quad S_Y = 4.8, \quad n = 9,$$

$$-\Delta\bar{U} (I) = -(38.2 \pm 1.9) + (19.0 \pm 4.4)\sigma_I + (37.0 \pm 6.3)\sigma_R + (13.6 \pm 3.0)\sigma_\alpha \quad (12)$$

$$R = 0.927, \quad S_Y = 2.3, \quad n = 9,$$

$$-\Delta\bar{U} (II) = -(67.0 \pm 3.2) + (9.4 \pm 10.9)\sigma_I + (2.7 \pm 22.2)\sigma_R \quad (13)$$

$$R = 0.000, \quad S_Y = 4.2, \quad n = 6,$$

Таблица 2. Вклады Ind, Res и Pol (%) в общее изменение хроматографических параметров под влиянием заместителей X (n – объем выборки)

Серия	n	Ind	Res	Pol
I	9	23 ± 5	49 ± 8	28 ± 6
Ia	8	39 ± 7	43 ± 9	18 ± 9
II	7	22 ± 6	49 ± 10	29 ± 8
IIa	7	41 ± 4	49 ± 4	10 ± 4
III	6	22 ± 1	62 ± 1	16 ± 1
IV	7	34 ± 2	55 ± 1	11 ± 2
V	5	23 ± 2	60 ± 17	17 ± 2
VI	7	8 ± 3	74 ± 2	18 ± 3

$$-\Delta\bar{U}(\text{II}) = -(62.8 \pm 0.9) + (8.9 \pm 2.3)\sigma_1 + (7.6 \pm 4.8)\sigma_R + (9.8 \pm 1.2)\sigma_\alpha \quad (14)$$

$$R = 0.974, \quad S_Y = 0.9, \quad n = 6,$$

$$\Delta G^\circ(\text{III}) = (146.5 \pm 6.7) - (32.8 \pm 19.7)\sigma_1 + (96.4 \pm 33.6)\sigma_R \quad (15)$$

$$R = 0.803, \quad S_Y = 9.8, \quad n = 6,$$

$$\Delta G^\circ(\text{III}) = (143.2 \pm 0.3) - (33.5 \pm 0.7)\sigma_1 + (142.5 \pm 1.7)\sigma_R - (23.2 \pm 0.6)\sigma_\alpha \quad (16)$$

$$R = 0.999, \quad S_Y = 0.4, \quad n = 6.$$

При переходе от двухпараметровых уравнений (11), (13), (15) к трехпараметровым уравнениям (12), (14), (16) коэффициент корреляции R увеличивается, а стандартная ошибка аппроксимации S_Y уменьшается. Улучшение статистических показателей R и S_Y подтверждает значимость параметра σ_α . Это означает, что общее влияние заместителей на параметры $-\Delta\bar{U}$ и ΔG° не исчерпывается индуктивным и резонансным эффектами, а включает также поляризационную составляющую. Вклады индуктивного $\text{Ind} = a\sigma_1$, резонансного $\text{Res} = b\sigma_R$ и поляризационного $\text{Pol} = c\sigma_\alpha$ эффектов в общее изменение величин $-\Delta\bar{U}$ и ΔG° рассчитаны по уравнениям (12), (14) (16) и представлены в табл. 2. Поляризационный эффект для серий I, II и III составляет 28, 29 и 16% соответственно.

Рассмотрим теперь логарифмы приведенных объемов удерживания $\lg V'_R$ замещенных бензола и фенола (серии Ia и IIa, соответственно, табл. 1), а также производных анилина и пиридина (серии IV и V, табл. 3). Для серий Ia, IIa, IV и V получены следующие двух- и трехпараметровые корреляционные уравнения:

$$\lg V'_R(\text{Ia}) = (1.19 \pm 0.11) + (1.01 \pm 0.26)\sigma_1 + (1.38 \pm 0.40)\sigma_R \quad (17)$$

$$R = 0.895, \quad S_Y = 0.193, \quad n = 8,$$

$$\lg V'_R(\text{Ia}) = (1.12 \pm 0.10) + (1.11 \pm 0.21)\sigma_1 + (1.58 \pm 0.34)\sigma_R - (0.35 \pm 0.17)\sigma_\alpha \quad (18)$$

$$R = 0.936, \quad S_Y = 0.153, \quad n = 8,$$

$$\lg V'_R(\text{IIa}) = (3.87 \pm 0.23) + (1.35 \pm 0.18)\sigma_1 + (2.19 \pm 0.26)\sigma_R \quad (19)$$

$$R = 0.981, \quad S_Y = 0.122, \quad n = 7,$$

$$\lg V'_R(\text{IIa}) = (3.82 \pm 0.20) + (1.46 \pm 0.14)\sigma_1 + (2.28 \pm 0.20)\sigma_R - (0.23 \pm 0.11)\sigma_\alpha \quad (20)$$

$$R = 0.990, \quad S_Y = 0.09, \quad n = 7,$$

$$\lg V'_R(\text{IV}) = (2.99 \pm 0.09) + (1.08 \pm 0.18)\sigma_1 + (1.79 \pm 0.20)\sigma_R^+ \quad (21)$$

$$R = 0.983, \quad S_Y = 0.11, \quad n = 7,$$

$$\lg V'_R(\text{IV}) = (2.92 \pm 0.06) + (1.18 \pm 0.10)\sigma_1 + (1.88 \pm 0.11)\sigma_R^+ - (0.24 \pm 0.07)\sigma_\alpha \quad (22)$$

$$R = 0.995, \quad S_Y = 0.06, \quad n = 7,$$

$$\lg V'_R(\text{V}) = (1.67 \pm 0.06) + (0.29 \pm 0.15)\sigma_1 + (1.29 \pm 0.31)\sigma_R \quad (23)$$

$$R = 0.965, \quad S_Y = 0.07, \quad n = 5,$$

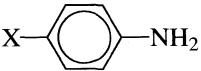
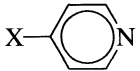
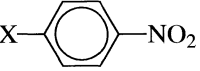
$$\lg V'_R(\text{V}) = (1.64 \pm 0.04) + (0.29 \pm 0.10)\sigma_1 + (1.62 \pm 0.29)\sigma_R - (0.17 \pm 0.10)\sigma_\alpha \quad (24)$$

$$R = 0.983, \quad S_Y = 0.05, \quad n = 5.$$

Трехпараметровые уравнения (18), (20), (22) и (24) отличаются лучшими статистическими показателями по сравнению с соответствующими двухпараметровыми уравнениями. При переходе к трехпараметровым соотношениям для каждой изученной серии стандартные ошибки аппроксимации S_Y уменьшаются, а коэффициенты корреляции R возрастают. Это с полной определенностью свидетельствует о зависимости логарифмов приведенных объемов удерживания $\lg V'_R$ не только от индуктивного и резонансного, но и от поляризационного эффекта заместителей X. Для серий Ia, IIa, IV и V рассчитаны вклады индуктивного ($\text{Ind} = a\sigma_1$), резонансного ($\text{Res} = b\sigma_R(\sigma_R^+)$) и поляризационного ($\text{Pol} = c\sigma_\alpha$) эффектов заместителей в общее изменение величин $\lg V'_R$ (табл. 2). Вклад Pol зависит от типа серии и варьирует в диапазоне от 10 до 18%.

Проанализированы параметры удерживания ΔI пара-замещенных нитробензолов (табл. 3, серия VI) на нитрилсиликоновой фазе ХЕ 60, полученные методом газожидкостной хроматографией. Параметр удерживания ΔI характеризует различие во взаимодействии веществ с полярной и

Таблица 3. Логарифмы объемов удерживания $\lg V'_R$ и индексы удерживания ΔI , индуктивные σ_I , резонансные $\sigma_R(\sigma_R^+)$, и поляризационные σ_α константы заместителей X

X				σ_I	σ_R	σ_R^+	σ_α
	$\lg V'_R$ (IV) [17]	$\lg V'_R$ (V) [17]	ΔI (VI) [16]				
H	–	–	0	0	0	0	0
Me	2.112	1.457	29	–0.05	–0.12	–0.26	–0.35
Et	2.228	1.584	–	–0.05	–0.10	–0.25	–0.49
CN	3.488	1.964	–	0.51	0.15	0.15	–0.46
NH ₂	–	–	634	0.08	–0.74	–1.38	–0.16
NHCH ₃	–	–	578	–0.03	–0.73	–1.78	–0.30
NO ₂	3.862	2.082	333	0.65	0.13	0.14	–0.26
OH	–	–	710	0.33	–0.70	–1.25	–0.03
OCH ₃	2.504	–	–	0.29	–0.56	–1.07	–0.17
F	2.097	–	–	0.45	–0.39	–0.52	0.13
Cl	2.574	1.539	97	0.42	–0.19	–0.31	–0.43
Br	2.789	–	79	0.45	–0.22	–0.30	–0.59

Примечание. Стандартный набор констант σ_I , $\sigma_R(\sigma_R^+)$, σ_α использовался нами ранее [4–7].

неполярной неподвижными фазами. Из двух соотношений:

$$\Delta I(\text{VI}) = -(68 \pm 54) - (4 \pm 142)\sigma_I - (966 \pm 97)\sigma_R \quad (25)$$

$$R = 0.971, \quad S_Y = 77, \quad n = 7,$$

$$\Delta I(\text{VI}) = (129 \pm 48)\sigma_I - (917 \pm 30)\sigma_R + (323 \pm 51)\sigma_\alpha \quad (26)$$

$$R = 0.997, \quad S_Y = 23, \quad n = 7$$

трехпараметровое уравнение имеет более высокий коэффициент корреляции R и меньшую ошибку аппроксимации S_Y . Следовательно, параметр удерживания ΔI также определяется тремя эффектами заместителей: индуктивным, резонансным и поляризационным, а не двумя, как предполагалось ранее [16]. Вклад поляризационного эффекта в общее изменение величины ΔI , рассчитанный по уравнению (26), составил 18% (табл. 2)

Таким образом, влияние заместителей на хроматографические параметры удерживания в газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии включает три составляющие: индуктивную, резонансную и поляризационную. Вклад последней в отдельных случаях составляет около 30%. Поэтому учет поляризационного эффекта совершенно необходим при изучении влияния заместителей на межмолекулярное взаимодействие в хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
2. Набивач В.М., Дмитриков В.П. // Успехи химии. 1993. Т. 62. Вып. 1. С. 27.
3. Vitha M., Carr P.W. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 143. P.1126.
4. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г., Здеренова О.В., Скобелева С.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 41.
5. Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В. // Там же. 2003. № 2. С. 298.
6. Егорочкин А.Н., Здеренова О.В., Скобелева С.Е. // Там же. 2000. № 6. С. 1002.
7. Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В. // Там же. 2002. № 6. С. 881.
8. Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В. // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42, Вып. 2. С. 192.
9. Ермошкин А.Е., Кузнецов В.А., Егорочкин А.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 336.
10. Weygand-Hilgetag. Organische-Chemische Experimentierkunst. Leipzig: Verlag, 1964.
11. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1987.
12. Ермошкин А.Е., Кириличева В.Г., Скобелева С.Е. и др. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 49. Вып. 5. С. 1060.
13. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985.
14. Уфит С.С., Руденко Б.А., Красная Г.А., Кучеров В.Ф. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. С. 156.
15. Головня Р.В., Мишарина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 1794.
16. Арсенов И.Н., Головня Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 851.
17. Nieuwdorp G.H.E., de Ligny C.L., van der Veen N.G. // J. Chromatogr. 1978. V. 154. P. 133.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

APPLICATION OF Br-82 AS A RADIOACTIVE TRACER ISOTOPE
TO STUDY BROMIDE ION-ISOTOPIC EXCHANGE REACTION
IN STRONGLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN DUOLITEA-161

© 2009 R. S. Lokhande, P. U. Singare, S. R. D. Tiwari

Department of Chemistry, University of Mumbai, Vidyanaagri, Santacruz, Mumbai – 400098, India

*e-mail: pravinsingare@vsnl.net

Received July 28, 2008

Abstract – In the present investigation Br-82 radioactive isotope was used as a tracer to study the kinetics of exchange reaction taking place between the ion exchange resin and the external bromide ion solution. In an attempt to study the reversible bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions from the solution on to the ion exchange resin (forward reaction), or from the ion exchange resin in to the solution (reverse reaction), the two ion-isotopic exchange reactions should occur simultaneously, which was further confirmed from the values of specific reaction rate 0.122 and 0.123 min⁻¹ respectively obtained under identical experimental conditions. The radioactive tracer technique employed in the present investigation will be useful for characterization of various industrial grade ion exchange resins.

INTRODUCTION

There are number of liquid processes and waste streams at nuclear power plants, fuel reprocessing plants and nuclear research centers that require treatment for removal of radioactive contaminants [1]. One of the most common treatment methods for such aqueous streams is the use of ion exchange, which is a well developed technique that has been employed for many years in nuclear industries. Efforts to develop new ion exchangers for specific applications are continuing. In spite of their advanced stage of development, various aspects of ion exchange technologies have been continuously studied to improve the efficiency and economy of their application in radioactive waste management [2]. The selection of an appropriate ion exchange material for the liquid radioactive waste treatment is possible on the basis of information provided by the manufacturer. However since the selection of the appropriate ion exchange material depends on the needs of the system, it is expected that the data obtained from the actual experimental trials will prove to be more helpful.

Generally the selected ion exchange materials must be compatible with the chemical nature of the waste such as pH, type of ionic species present as well as the operating parameters notably temperature. Also while designing an ion exchange processing system it is desirable to have an adequate knowledge of the rate at which the reaction occur. From the reaction rate information it is possible to decide the required contact time, which will further influence the physical size of the radioactive waste processing plant. Although there are different alternative methods available to know the reaction rate, but radioactive isotopic exchange method is expected to be the most appropriate method as it offer

several advantages such as high detection sensitivity, capability of in-situ detection, and physico-chemical compatibility with the material under study. Therefore in the present investigation attempts were made to study the rate of bromide and iodide isotopic exchange reactions by application of radiotracer technique using strongly basic anion exchange resin Duolite A-161 under various operational parameters.

Research work on radiochemical applications for characterization of ion exchangers, [3–5] their exchange properties in various aqueous, organic medium, [6, 7] ion exchange equilibrium [8–17] and reaction kinetics [18–30] have been performed extensively, however not much work is carried out to study the isotopic exchange reaction [31–33] using these ion exchangers. In the present investigation attempts were made to study the parameters affecting the bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics by application of tracer technique. The results of the present investigation will be useful for standardization of industrial process parameters involving application of these ion exchange resins.

EXPERIMENTAL

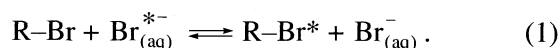
Duolite A-161 as supplied by the manufacturer (Auchtel Products Ltd. India) is a strongly basic macro porous anion exchange resin in chloride form of 20–50 mesh size. For the present investigation, the above conditioned resin was converted to bromide form, in a conditioning column using 10% potassium bromide solution [34–41]. The radioactive tracer isotopes used in the present experimental work were obtained from Bhabha Atomic Research Centre (B.A.R.C), Mumbai. The radioactive isotope Br-82 used as a tracer in the present

experiment was an aqueous solution of ammonium bromide in ammonium hydroxide having radioactivity of 5 mCi (185 MBq), γ -energy 0.55 MeV and half life 36 h. The study on reversible bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was performed in two sets of experiment.

Kinetics of exchange reaction between radioactive bromide ions in solution and bromide ions on the ion exchange resin

(A) Labeling of bromide ion solution: The labeling of 0.005 M bromide ion solution was done by using diluted Br-82 radioactive solution by usual method [37–39].

(B) Effect of concentration and temperature of external exchanging medium on bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics: The above 0.005 M labeled bromide ion solution of known initial activity was taken in a beaker and kept in a thermostat adjusted to 40.0°C. The labeled solution was stirred continuously using mechanical stirrer. The swelled and dry conditioned ion exchange resins in bromide form weighing exactly 1.000 g were transferred quickly into the labeled bromide ion solution and simultaneously the stopwatch was started. From the beaker 1.0 ml of the labeled solution was pipetted out in a clean and dry test tube at an interval of every one minute upto initial 30 minutes and the activity in counts per minute (c.p.m.) was measured on γ -ray spectrometer by usual method [37–39]. The solution was transferred back into the same beaker after measuring the activity. After 30 minutes the activity was measured at an interval of every 10 minutes. To know the activity exchanged at infinite time, the experiment was continued for 3h. The activities measured at various time intervals were corrected from background counts. The bromide ion-isotopic exchange reaction taking place for the first set of experiment can be represented as:



Here R-Br represents the ion exchange resin in bromide form; $\text{Br}_{(\text{aq})}^{*-}$ represents aqueous bromide ion solution labeled with Br-82 radioactive tracer isotope.

Similar experiment was carried out with labeled bromide ion solution of known initial activity in the concentration range of 0.005 to 0.040M at a constant temperature of 40.0°C, keeping the amount of ion exchange resins in bromide form (1.000 g) constant. The effect of temperature on bromide ion-isotopic exchange reaction was studied by keeping the concentration of labeled bromide ion solution 0.010 M constant and by using 1.000 g of ion exchange resin in bromide form in the temperature range of 27.0–45.0°C.

Kinetics of exchange reaction between bromide ions in the solution and radioactive bromide ions on the ion exchange resin

(A) Labeling of ion exchange resin. The conditioned ion exchange resin in bromide form were labeled using Br-82 radioactive tracer isotope by usual method [39, 40].

(B) Effect of temperature and concentration of external exchanging medium on kinetics of ion -isotopic exchange reaction. The 200 ml of 0.005M bromide ion solution in a beaker was kept in a thermostat adjusted at the constant temperature of 40.0°C. The 0.500 g of labeled ion exchange resins in bromide form (of known initial activity) was quickly transferred in to the bromide ion solution and simultaneously stopwatch was started. The bromide ion solution was continuously stirred using a mechanical stirrer. the activities of 1.0 ml of the solution in c.p.m. was measured similarly as explained in the first set of experiment. The same study was extended for different temperatures upto 50.0°C.

The bromide ion-isotopic exchange reaction can be represented as:



Here R-Br* represents ion exchange resins in bromide form labeled with Br-82 tracer isotope; $\text{Br}_{(\text{aq})}^{*-}$ represents radioactive Br-82 tracer isotope exchanged in to the external aqueous medium.

Similarly the experiment on effect of amount of ion exchange resins on bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was performed by using different amount of labeled ion exchange resins in bromide form varying from 0.500 to 2.500 g, at a fixed temperature of 27.0°C and 0.010 M bromide ion solution. To study the effect of bromide ion concentration on ion-isotopic exchange reaction kinetics, the experiment was performed by using 0.500 g of labeled ion exchange resin in bromide form of known initial activity, at constant temperature of 40.0°C, for different concentrations of bromide ion solution ranging from 0.005 to 0.040 M. For the entire experimental work, electronic weighing balance having ± 0.001 g accuracy was used for weighing the resin samples, hence the values of amount of ions exchanged reported in the results are accurate with in the limit of ± 0.002 mM.

RESULTS AND DISCUSSION

In the first set of experiment, to study the kinetics of ion-isotopic exchange reaction between radioactive bromide ions in solution and bromide ions on the ion exchange resin, it was observed that the activity of solution decreases with time due to the rapid exchange of radioactive bromide ions from the solution on the resin. After certain time interval the ion-isotopic exchange reaction rate decreases and slow exchange reaction takes place. Preliminary studies show that bromide ion-isotopic exchange reaction was of first order [34–41]. There-

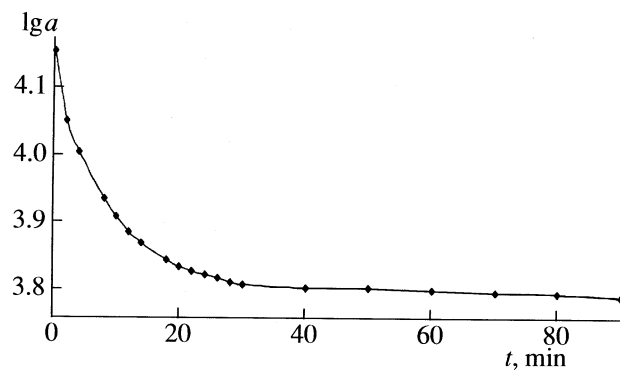


Fig. 1. Kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-161 ion exchange resin. 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.0100 M (2.0 mM) labeled bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; a is activity.

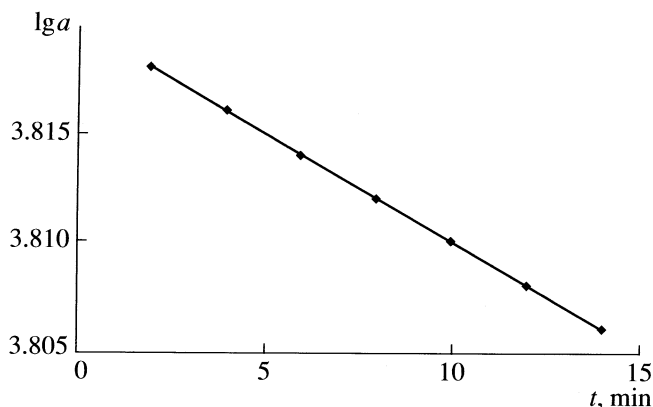


Fig. 2. Variation of log of activity due to slow process Vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-161 ion exchange resin. See the footnote of Fig. 1.

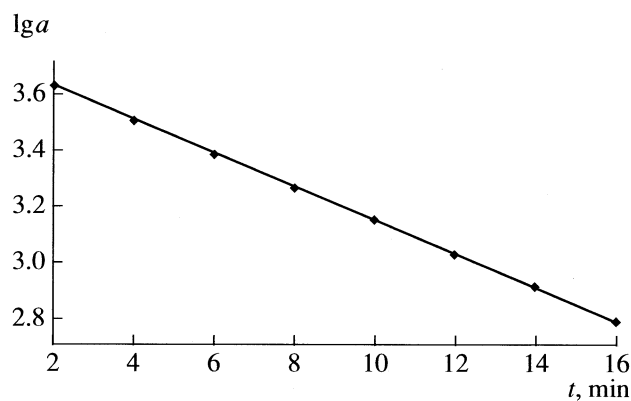


Fig. 3. Variation of log of activity after resolution vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-161 ion exchange resin. See the footnote of Fig. 1.

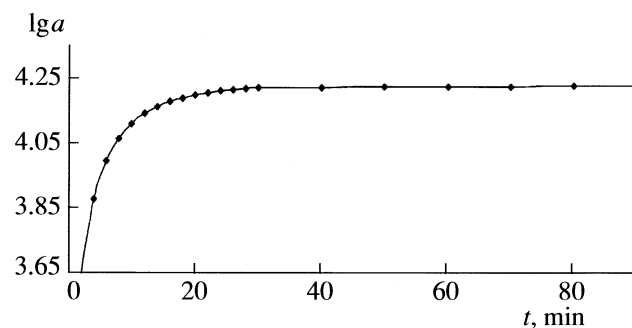


Fig. 4. Kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange resin; 0.500 g of labeled ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.005 M (1.0 mM) bromide ion solution at 40.0°C for 3 h.

fore the log of activity was plotted against time (min) to give a composite curve in which activity initially decreases sharply but latter on very slowly (Fig. 1), evidently rapid and slow ion-isotopic exchange reactions were occurring simultaneously. The specific reaction rate for the rapid exchange reaction was obtained by resolving the composite curve in a manner similar to the determination of the decay constants of radioactive isotopes in a mixture. The rapid process undergoes completion in a short interval of time but however slow process continues over a much longer interval of time.

At this latter stage, since the slow isotopic exchange process was the only reaction taking place, the log of radioactivity exchanged due to slow process was plotted against time which gives a straight line with negative slope (Fig. 2). The specific reaction rate (k) for the slow process was obtained from the slope of this line. Now this straight line was extrapolated back to zero time. The extrapolated portion represents the contribution of slow process to the total activity, which now in-

cludes rapid process also. The activity due to slow process was subtracted from the total activity at various time intervals. The difference was the activity due to rapid exchange only. The log of this activity after resolution was plotted against time which gives a straight line graph with negative slope (Fig. 3). From the slope of this graph the specific reaction rate of rapid exchange reaction was evaluated by the above equation.

In the second set of experiment, the kinetics of exchange reaction between radioactive bromide ions on the resin and bromide ions in the solution was performed. It was observed that the activity of the solution (c.p.m.) goes on increasing sharply with time due to the rapid bromide ion-isotopic exchange reaction and then increases slowly, which further remains nearly constant due to slow bromide ion-isotopic exchange reaction. Therefore the graph of logarithm of activity (c.p.m.) against time (min.), gives a composite curve in which the activity initially increases sharply but latter on increases slowly (Fig. 4).

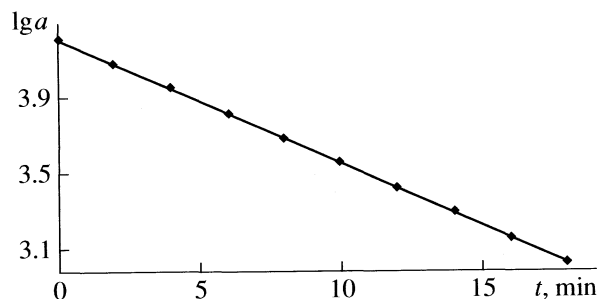


Fig. 5. Variation of log of activity unexchanged due to rapid process vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange. See the footnote of Fig. 4.

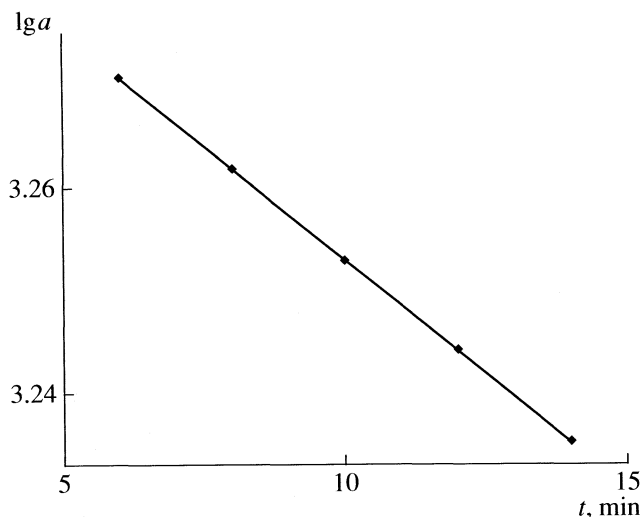


Fig. 6. Variation of log of activity unexchanged due to slow process vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange. See the footnote of Fig. 4.

The specific reaction rate of rapid reaction was obtained by resolving the composite curve. Since the rapid process undergoes completion in about 15–20 minutes, but the slow process continues over a much longer interval of time, and at this latter stage since the slow process was the only reaction taking place, the logarithm of activity against time (min) curve gives nearly a straight line. This straight line was extrapolated back to zero time. The extrapolated portion represents the contribution of the slow process to the total exchange process. The activity yet unexchanged due to rapid ion-isotopic exchange at any time was obtained by deducting the observed activity at that time from the activity given by extrapolated line at the same time. The log of this activity unexchanged due to rapid ion-isotopic exchange process was plotted against time (min), which also gives a straight line graph with negative slope (Fig. 5). From the slope of this graph, the specific reaction rate for rapid ion-isotopic exchange reaction was obtained k . Similarly the radioactivity yet unexchanged due to slow process at any given time was obtained by deducting the radioactivity given by the extrapolated line at that time from the measured radioactivity of the solution at infinite time.

The log of this radioactivity unexchanged due to slow process was plotted against time (Fig. 6) from the slope of which, the specific reaction rate for slow exchange process was calculated by the above equation. In this experiment, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions from the solution on to the ion exchange resin or from the ion exchange resin in to the solution (equations (1), (2)), the two bromide ion-isotopic exchange reaction should occur simultaneously, which was further confirmed from the values of specific reaction rate (min^{-1}) for rapid exchange process. Thus for example in two sets of experiment for 1.000 g of ion exchange resin, using 0.010 M bromide ion solution at 27.0°C, the values of specific reaction rate of rapid exchange process were calculated to be 0.122 and 0.123 min^{-1} respectively (Tables 1 and 2).

From the measurement of specific reaction rate of rapid process, for fixed amount of ion exchange resin at various temperatures from 27.0 to 50.0°C and for different concentrations of bromide ion solution in the range of 0.005 to 0.040 M, it was observed that in both sets of experiment the specific reaction rate of rapid exchange process remains nearly constant for same temperature, even though the bromide ion concentration was varied eight times (Tables 3 and 4). With rise in temperature the resin matrix becomes more flexible and also the thickness of liquid film surrounding the resin particle is reduced thus allowing the faster migration of ions to or from the resin surface [42]. Hence it was observed that for same bromide ion concentration the specific reaction rate of rapid process increases with rise in temperature from 27.0 to 50.0°C. (Tables 1 and 5).

With increase in amount of labeled ion exchange resin and concentration of external ionic solution, the

Table 1. Effect of temperature on kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-161 ion exchange resin

$T, ^\circ\text{C}$	w_r, min^{-1}	w_s, min^{-1}	c_{R-Br}, mM	$w_0, \text{mM/min}$
27.0	0.122	0.004	1.125	0.137
35.0	0.153	0.006	1.324	0.203
45.0	0.188	0.010	1.897	0.357

Note. 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.0100 M (2.0 mM) labeled bromide ion solution for 3 h in the temperature range of 27.0–45.0°C; w_r and w_s are specific reaction rate of rapid and slow processes respectively; c_{R-Br} is amount of bromide ions exchanged; w_0 is initial rate of bromide ion exchange.

Table 2. Effect of amount of ion exchange resin on kinetics of bromide ion isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange resin

m_{R-Br^*} , g	w_r , min^{-1}	w_s , min^{-1}	c_{R-Br^*} , mM	w_o , mM/min
0.500	0.098	0.002	0.997	0.100
1.000	0.123	0.004	1.001	0.123
1.500	0.146	0.006	1.006	0.146
2.000	0.167	0.007	1.018	0.170
2.500	0.188	0.010	1.184	0.223

Note. Different amount of labeled ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.0100 M (2.0 mM) bromide ion solution for 3 h at 27.0°C; m_{R-Br^*} is amount of labeled ion exchange resins.

Table 3. Effect of bromide ion concentration on kinetics of bromide ion isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-161 ion exchange resin

$[\text{Br}^{*-}(\text{aq})]$, M	w_r , min^{-1}	w_s , min^{-1}	c_{R-Br} , mM	w_o , mM/min
0.005	0.169	0.008	0.591	0.100
0.020	0.171	0.008	2.213	0.378
0.040	0.172	0.009	5.939	1.022

Note. 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of labeled bromide ion solution in the range of 0.005–0.040 M for 3 h at 40.0°C.

Table 4. Effect of bromide ion concentration on kinetics of bromide ion isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange resin

$[\text{Br}^-(\text{aq})]$, M	w_r , min^{-1}	w_s , min^{-1}	c_{R-Br^*} , mM	w_o , mM/min
0.005	0.142	0.005	0.366	0.052
0.020	0.145	0.006	1.668	0.241
0.040	0.164	0.007	3.067	0.503

Note. 0.500 g of labeled ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of bromide ion solution in the range of 0.005–0.040 M for 3 h at 40.0°C.

Table 5. Effect of temperature on kinetics of bromide ion isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-161 ion exchange resin

T , °C	w_r , min^{-1}	w_s , min^{-1}	c_{R-Br^*} , mM	w_o , mM/min
40.0	0.142	0.004	0.366	0.052
45.0	0.159	0.005	0.416	0.066
50.0	0.176	0.011	0.781	0.137

Note. 0.500 g of labeled ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.005 M (1.0 mM) bromide ion solution for 3 h in the temperature range of 40.0–50.0°C; see also Table 1.

number of exchangeable ions participating in the ion exchange reaction increases resulting in higher values of specific reaction rate. Hence with increase in amount of ion exchange resin from 0.500 to 2.500 g, there was a pronounced increase in values of specific reaction rate (min^{-1}) of rapid exchange process for same concentration of bromide ion solution (0.0100 M) and at constant temperature of 27.0°C (Table 2). The amount of bromide ions exchanged in mM was obtained from the initial/final activity (c.p.m.) and the mM of bromide ions in 200 mL of solution. From the amount of bromide ions exchanged in mM and the specific reaction rate (min^{-1}) of rapid exchange process, the initial rate of bromide ion exchange (mM/min) was calculated. For both sets of experiment, it was observed that at higher concentration of bromide ions in solution, a higher amount of bromide ions exchanges with the resin, but relative to the bromide ions in solution (mM), a lower fraction of it exchanges with the resin, nevertheless whatever amount exchanges it does so at nearly same specific reaction rate (Table 3, and 4).

The first attempt to recognize the rate determining step in ion exchange as the interdiffusion of counter ions was made by Schulze [43]. The interdiffusion of counterions within the ion exchanger itself is called particle diffusion, while the interdiffusion of counterions in the adherent film is called film diffusion. All factors that tend to increase the rate of interdiffusion in resin beads and to decrease the rate in the film favor film diffusion control of the process. All factors with opposite tendency favor particle diffusion control of the process. Thus, film diffusion can prevail in systems comprising ion exchangers with higher concentrations of fixed ionic groups, low degrees of cross linking, and small particle size and dilute solutions. Some other researchers [44–47] distinguish between the two diffusion processes. According to them, at low concentrations, the rate is controlled by diffusion into the liquid film surrounding resin particles, and, at high concentrations, the limiting mechanism is the diffusion into the particle itself. A comparison with the more rigorous solution shows that there is no sharp distinction between the particle and film diffusion-controlled processes [48]. Every ion exchange is film diffusion-controlled during an initial short period, and the tendency toward particle diffusion control increases as exchange continues.

CONCLUSION

Thus from the results it appears that the bromide isotopic exchange reaction was greatly influenced by rise in temperature and amount of ion exchange resin. From the values of rate constant for slow and rapid exchange reactions, it was observed that the major contribution to the overall exchange process was due to the rapid exchange process. Presumably the rapid exchange process was film diffusion controlled, while the slow exchange process was particle diffusion controlled. Hence the rate of rapid process is the rate of in-

terdiffusion of ions in the adherent film surrounding the resin particle and the rate of slow process is the rate of interdiffusion of ions with in the ion exchanger itself. Thus the radioactive tracer technique used in the present experimental work will serve as one of the excellent radio analytical method to study the mechanism of the isotopic exchange reaction and also to investigate the efficiency of the industrial grade ion exchange resins under different operational parameters. The results of such investigation will be useful to decide about the selection of the appropriate ion exchange resin for their specific industrial applications.

REFERENCES

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, *Operation and Control of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes*, Technical Reports Series No. 78, IAEA, Vienna (1967).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, *Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes*, Technical Reports Series No. 236, IAEA, Vienna (1984).
- R.S. Lokhande, A.R. Kolte and T.S. Prabhavalkar, *Asian J. Chem.* **11**, 1026, (1999).
- R.S. Lokhande and P. Karthikeyan, *Asian J. Chem.*, **15**, 532, (2003).
- R.S. Lokhande and A.B. Patil, *Asian J. Chem.*, **10**, 600, (1998).
- R.P. Bhatnagar, A. Bhardwaj and S.D. Bhardwaj, *Asian J. Chem.* **10**, 405, 409, (1998).
- C.V. Bhat and J. Vardia, *Asian J. Chem.* **10**, 834, (1998).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Chem. Environ. Res.*, **7**, 129, 283, (1998).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **12**, 214, (2000).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **11**, 758, (1999).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Res. J. Chem. Environ.*, **3**, 25, (1999).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **10**, 898, 1026, (1998).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **12**, 990, 1003, (2000).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Orient. J. Chem.* **14**, 247, 303, (1998).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **13**, 8, 13, 20, 43, 50, (2001).
- O.D. Bonner, G. Dickel and H. Brummer, *Z. Physik, Chem. (Frankfurt)* **25**, 81, (1960).
- E. Ekedhal, E. Hogfeldt and L.G. Sillen, *Acta. Chem. Scand.* **4**, 556, 828 (1950).
- F. Helfferich and M.S. Plasset, *J. Chem. Phys.*, **28**, 418, (1958).
- F. Helfferich, *J. Phys. Chem.* **66**, 39, (1962).
- F. Helfferich, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1688, (1963).
- J.S. Dranoff, R.A. Blickenstaff and J.D. Wanger, *J. Phys. Chem.* **71**, 1670, (1967).
- Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich and N.Y. Byekhon, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**, 1060, (1962).
- D.E. Conway, J.H.S. Green and D. Richenberg, *Disc. Faraday Soc.* **50**, 511, (1954).
- I. Madi and T. Varromagy, *Kem. Foly.* **78**, 233, (1972).
- E.A. Chuveleva, P.P. Nazarov and K.V. Chmutov, *Russ. J. Phys. Chem.* **46**, 1628, (1972).
- B.A. Bolto, R.Mc. Neill, R. Siudak, E.A. Swinton, R.E. Warner and D.E. Weiss, *J. Macromol Sci. Chem.* **4**, 1039, (1970).
- B.A. Bolto and R.E. Warner, *Desalination* **8**, 21, (1970).
- U.A. Saldakhmedov, A.K. Ozhalilov, A.I. Vulikh, N.U. Rizaev and Sh.Z. Ubaidullev, *Zh. Prikkhim*, **48**, 2419, (1975).
- Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich and N.V. Bychkov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1586, (1968).
- N.I. Gamayunov, *Russ J. Phys. Chem.* **64**, 1787, (1990).
- R.S. Lokhande and M.N. Ingale, *Asian J. Chem.*, **11**, 1034, (1999).
- G.E. Boyd, A.W., Adamson and L.S. Myers Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836, (1947).
- Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich and N.Y. Byekhov, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**, 1060, (1962).
- R.S. Lokhande, P.U. Singare, A.B. Patil, *Radiochim. Acta*, **95**, 111, (2007).
- R.S. Lokhande and P.U. Singare, *Radiochim. Acta*, **95**, 173, (2007).
- R.S. Lokhande, P.U. Singare and A.R. Kolte, *Radiochim. Acta*, **95**, 595, (2007)
- R.S. Lokhande, P.U. Singare and M.H. Dole, *J. Nuclear and Radiochem. Sci.*, **7**, 29, (2006).
- R.S. Lokhande, and P.U. Singare, *J. Porous Mater*, **15**, 253, (2008).
- R.S. Lokhande, P.U. Singare, and P. Karthikeyan, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 1768, (2007).
- R.S. Lokhande, P.U. Singare, and M.H. Dole, *Radiochemistry*, **49**, 519, (2007).
- P.U. Singare, R.S. Lokhande, and A.B. Patil *Radiochim. Acta*, **96**, 99, (2008).
- J.A. Kitchener, *Methuen's monographs on Chemical Subjects, Ion-Exchange Resins*, pp. 60, Methuen & Co Ltd, London, 1961.
- G. Schulze, *Z. Phys. Chem.* **89**, 168 (1951).
- R. Kunun and R.J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2874 (1947).
- D. Reichenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 589 (1953).
- A.W. Adamson and J.J. Grossman, *J. Chem. Phys.* **17**, 1002 (1949).
- D. Dickel and A. Meyer, *Z. Electrochem.* **57**, 901, (1953).
- R. Schlogl and F. Helfferich, *J. Chem. Phys.* **26**, 5 (1957).

УДК 541.12+574.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РОСТА СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК

© 2009 г. Ю. А. Ершов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: ershov@bmstu.ru, ershov_54@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2008 г.

На основе ранее предложенной квазихимической модели биологического роста выведены кинетические уравнения для расчета роста популяций стволовых клеток. Цикл последовательных стадий развития стволовых клеток представлен в виде квазихимических уравнений. Показано, что кинетические уравнения, описывающие клеточный цикл, позволяют количественно прогнозировать развитие инокулятов стволовых клеток разного типа в зависимости от условий. Разработана кинетическая модель, в которой в отличие от экстраполяционно-имитационных моделей кинетическими параметрами являются экспериментально определяемые характеристики роста популяции. Получено согласие параметров модели с экспериментом в пределах погрешности методики измерения.

Стволовыми клетками (СК) называют клетки, способные инициировать рост клеток различных типов (дифференцироваться) и тем самым обеспечивать жизнедеятельность многообразных биологических тканей организма. Иными словами, такие клетки являются основным “строительным материалом” для формирования и регенерации организма. Полученные из организма человека СК можно использовать для лечения болезней, связанных с тяжелыми повреждениями тканей, в частности сердца и мозга [1, 2]. Долгое время предполагалось, что на создание различных типов ткани (плюрипотентность) способны только эмбриональные СК. Соответственно предполагалось, что возможности соматических СК, присутствующих в различных тканях человека, ограничены этими тканями – в пределах их клеточной специализации (унипотентность).

В настоящее время установлено, что плюрипотентностью обладают взрослые мезенхимальные СК – они могут регенерировать костную, жировую и мышечную ткани [3]. СК, как и обычные клетки, обладают способностью к делению – пролиферации. В то же время пул СК в отсутствие стрессовых состояний и нарушения баланса между потребностями организма и числом функционально активных клеток находится в состоянии относительного покоя, динамического равновесия.

При делении СК образуются либо две СК (симметричное деление), либо СК и более дифференцированная клетка (асимметричное деление) [1]. Процесс дифференциации СК может нарушаться при наличии мутаций и привести к злокачественному преобразованию. Как раковые, так и нормальные СК обладают способностью к самообновлению. Различие в интенсивности этих процессов связано с особенностями функционирования регулирующих систем. Поэтому боль-

шое внимание уделяется изучению роли внутри- и внеклеточных сигнальных систем, участвующих в регуляции пролиферации и самообновления СК, в развитии рака. Здесь проявляется молекулярно-биологический подход к изучению онкологических заболеваний [2].

Использование СК в регенеративной медицине и клеточных методах лечения имеет огромный потенциал. Ключом к продвижению этих методов является разработка систем, позволяющих включать клетки в число доступных клинических процедур [3–6], культивируя фенотип СК, нужный для лечения. В основе таких систем культивирования – глубокое понимание и контроль механизмов, определяющих дифференциацию СК, в частности выбор между самовозобновлением (симметричное деление) и дифференцированием. Особенно важно количественно оценивать статус растущей популяции СК. Математические модели роста будут играть ключевую роль в развитии клинических систем культивирования.

Для описания кинетики роста различных биологических и, в частности, клеточных популяций широко используются математические модели Ферхюльста, Моно и другие [7]. Однако эти модели, по существу, носят полуэмпирический характер, так как для согласования модельных кривых с экспериментом приходится использовать подгонные параметры. В частности, для описания роста СК используют полуэмпирические регрессионные модели [8]. Ранее была предложена квазихимическая модель роста популяций [9, 10], основанная на естественных параметрах жизненного цикла различных, в частности клеточных популяций. Эта модель проверена на большом экспериментальном материале культивирования клеток различных видов [11–14], доказана ее адекватность. В данной работе на основе квази-

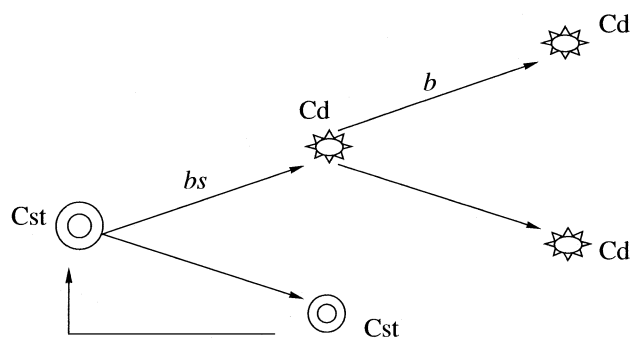


Рис. 1. Схема деления стволовой клетки; Cst – материнская и дочерняя стволовые клетки, Cd – терминально дифференцированные клетки, bs и b – коэффициенты скорости деления стволовых и дифференцированных клеток.

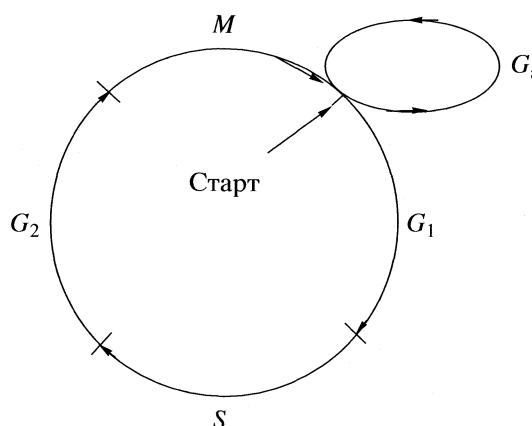


Рис. 2. Фазы (стадии) клеточного цикла; G_1 – первая стадия подготовки, S – стадия синтеза, G_2 – вторая стадия подготовки, M – стадия митоза, G_a – стадия покоя.

мической модели выведена математическая модель роста популяций СК и проведена ее верификация на доступном литературном материале.

ОБЩИЕ КВАЗИХИМИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ РОСТА ПОПУЛЯЦИЙ КЛЕТОК

Рассматриваемая модель роста популяций клеток получила название квазихимической потому, что взаимодействие клеток и химических веществ (субстратов и токсикантов) в растущей популяции отображается в виде химических реакций с помощью квазихимических уравнений. При этом отображаются биохимическая структура растущей популяции и ее химические взаимодействия с окружающей средой. Известны два основных пути, по которым протекает деление (митоз) СК (вербальная модель, рис. 1).

1. Деление симметрично: образуются две исходно одинаковые дочерние клетки Cst. Дальнейшее развитие этих двух клеток зависит от условий среды.

2. Деление асимметрично: одна из дочерних клеток Cd наследует свойства стволовой. В этой клетке в момент образования происходят изменения, в результате которых она дифференцируется.

Образовавшиеся при митозе дочерние клетки Cst и Cd проходят свой клеточный цикл (рис. 2) и т.д. В результате пул СК остается практически постоянным, а пул дифференцированных дочерних клеток растет, осуществляя регенерацию соответствующей ткани. Клеточный цикл состоит из четырех основных стадий (фаз): G_1 – первая стадия подготовки, S – стадия синтеза, G_2 – вторая стадия подготовки, M – стадия митоза. Кроме того, клетки могут переходить в стадию покоя G_a .

Известно, что при заданных внешних условиях длительность отдельных стадий клеточного цикла и цикла в целом воспроизводятся с характеристиками, присущими клеточной линии данного вида. Вербальная квазихимическая модель клеточного цикла, начиная с митоза–деления материнской клетки C_m , может быть представлена схемой в виде цепи последовательных стадий – фаз:

$$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_m \rightarrow fC_m \quad (1)$$

или $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_m \rightarrow C_a.$

Здесь C_1 – молодая клетка непосредственно после деления, C_2, C_3, C_m – последующие ее фазы развития до митоза, f – фактор размножения. Фазы C_1, C_2, C_3, C_m представляют соответственно клетки четырех возрастов – стадий G_1, S, G_2, M (рис. 2). Фазы C_1, C_2, C_3 в совокупности называют интерфазой. Фактор размножения f описывает деление клеток на стадии митоза. В простейшем случае митотическая клетка C_m делится на две клетки ($f = 2$). В общем случае значение f может равняться 3, 4 ... и т.д. – в зависимости от вида клеток и вида организма. При наличии переходов в состояние покоя значение f может быть дробным.

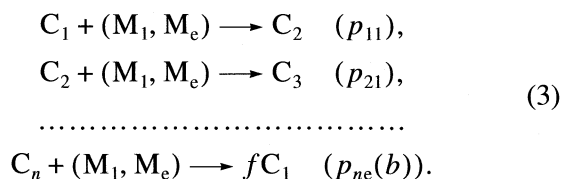
Стадии C_1, C_2, C_3, C_m, C_a отображают различные состояния популяции, в которых могут находиться особи. Количественно эти состояния оцениваются по численности особей c_i в этих состояниях ($i = 1, \dots, a$), т.е. по населенности состояний. Объединение населенностей в векторной записи формирует вектор состояния $(c_1, c_2, c_3, c_m, c_a)$ популяции. Компонентами вектора состояния являются численности особей в каждом из состояний. Последовательные положения вектора в пространстве состояний описывают развитие популяции во времени. Необходимым условием роста клеток, как и любой биологической популяции S ,

является наличие набора питательных веществ (субстратов):

$$\mathbf{M}_s = (M_{s1}, M_{s2}, \dots, M_{se}), \quad (2)$$

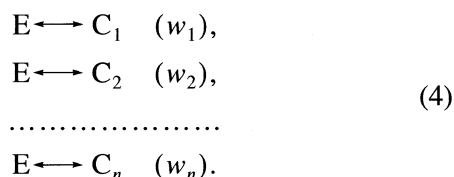
где \mathbf{M}_s – вектор набора субстратов (M_{s1}, \dots, M_{se}) для популяции данного биологического вида S .

В качестве набора субстратов могут выступать различные вещества неорганической и органической природы. В результате поглощения субстратов на стадиях C_1, C_2, C_3 происходит образование зрелых клеток C_m . Затем C_m поглощают необходимые субстраты и при делении образуют f новых клеток. В результате популяция развивается в целом. Это развитие можно описать последовательными квазихимическими (псевдохимическими) реакциями (индекс s опущен):

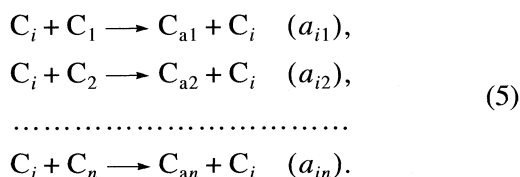


Здесь C_1 – новорожденная особь, которая в результате поглощения субстрата M_1 превращается в C_2 . Особь C_2 поглощает M_2 и превращается в C_3 и т.д. Таким образом описывается весь путь развития от новорожденной C_1 до зрелой особи ($C_n \equiv C_m$), которая делится на две новых C_1 (акт рождения). Набор кинетических констант (p_{11}, p_{ne}) определяет кинетический вектор роста.

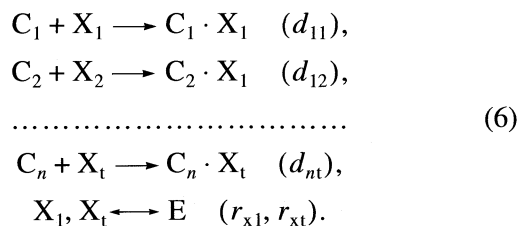
В общем случае открытых систем следует учесть приращение (или убыль) численности популяции в результате притока (оттока) со скоростью w_i из внешней среды E :



Кроме того, следует учесть процессы остановки роста, когда, например, зрелые особи C_n задерживают рост молодых или изменяются условия (переход в стадию покоя):



Действие добавок-ингибиторов также описывается квазихимическими уравнениями



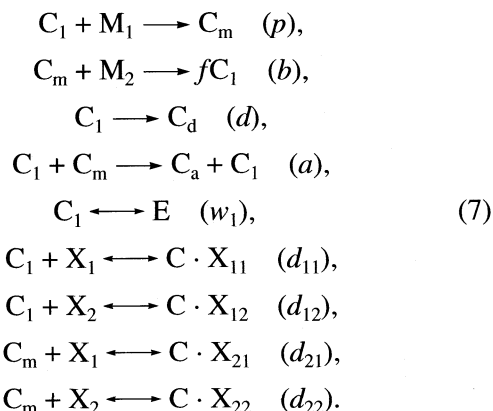
Совокупность этих взаимодействий описывается кинетическим вектором автоингибирования (a_{ij}, a_{in}) и вектором ингибирования (d_{ij}) . Сходным образом можно отобразить половое размножение. Следует учитывать также гибель клеток на любой стадии, в частности, апоптоз:



Процессы (1)–(6) представляют собой *общую квазихимическую модель роста* различных популяций, в том числе клеточных. В общем виде динамика этой модели роста может быть описана системой интегро-дифференциальных или разностных уравнений, учитывающих распределение и миграцию особей в пространстве, а также изменение параметров системы от времени. Даже в простых случаях аналитические решения таких систем уравнений, как правило, неизвестны. При этом обращаются к численным решениям.

Основные свойства решений систем уравнений могут быть изучены на редуцированных системах. В частности, рассматриваемая система кинетических уравнений с помощью различных приближений редуцируется до второго порядка. Такая модель достаточно информативна и позволяет качественно, а во многих случаях и количественно, описывать развитие популяций различных видов во времени.

Редуцированная система псевдохимических реакций, дающая упрощенное описание развития популяции в виде укороченной цепи (1) из двух стадий – роста (интерфаза) и деления (митоз), дополненных стадий самоингибирования (*двухстадийная модель роста*) имеет вид:



Здесь использованы те же обозначения, что и в системах (2)–(6): C_1 – совокупность клеток разных возрастов, находящихся в стадии интерфазы до митоза; C_m – митотические клетки; C_a – клетки в покое (анабиозе); C_d – мертвые клетки; M_1, M_2 – субстраты.

В предположении постоянства количеств субстратов M_1, M_2 кинетика роста популяции, состоящей из особей C_1 и C_m , описывается системой из двух дифференциальных уравнений:

$$dc_1/dt = -p_x c_1 + fbc_m + w_1 - dc_1, \quad (8)$$

$$dc_m/dt = pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m. \quad (9)$$

Здесь c_1 и c_m – количества растущих и митотических клеток; a, b и p – кинетические коэффициенты автоингибирования, рождения (разветвления) и роста популяционной цепи. В коэффициенты p и b включены постоянные количества субстратов M_1 и M_2 . Коэффициенты b_x и p_x – функции (в частности линейные) от концентраций x_1 и x_2 ингибиторов:

$$p_x = p + d_1, \quad b_x = b + d_2, \quad (10)$$

где $d_1 = d_{11}x_1 + d_{12}x_2$, $d_2 = d_{21}x_1 + d_{22}x_2$. Если необходимо, можно обобщить систему на произвольное число токсикантов.

Коэффициент размножения $f = 2$ для данной клетки C_m , разделившейся на две C_1 . Это отражено во второй стадии цепи роста (1). Величина w_1 определяет скорость притока (оттока) растущих клеток популяции данного вида из внешнего источника.

В квазистационарном приближении по c_m ($dc_m/dt \approx 0$) система (7) сводится к одному уравнению:

$$dc_1/dt = p_x c_1 (K_1 - c_1) / (K_2 + c_1). \quad (11)$$

Здесь

$$K_1 = (fbp - b_x p_x) / ap_x, \quad (12)$$

$$K_2 = fb_x / a,$$

где K_1 – предельное количество особей C_1 при $w_1 = 0$. При x_1, x_2 и w_1 , равных нулю, $K_1 = K = fb/a$, $K_2 = b/a$. Частное решение уравнения (11) имеет вид

$$c_1^{-1} (K_1 - c_1)^{1+n} = Q \exp(-p_x n t). \quad (13)$$

Здесь $n = K_1/K_2$, $Q = c_0^{-1} (K_1 - c_0)^{1+n}$ – значение правой части данного уравнения в начальный момент времени $t = 0$.

При $f \neq 2$ и $d_1, d_2 \neq 0$ динамику численности популяции $c_1(t)$ нельзя выразить в виде явной функции от времени. Поэтому целесообразно использовать обратную функцию $t(c_1)$. При $f = 2$, $d_1 = d_2 = 0$

функцию $t(c_1)$ получают логарифмированием уравнения (13):

$$t(c_1) = (\ln(c_1/c_0) - f \ln((K(f-1) - c_1)/(K + c_1))) / p. \quad (14)$$

В общем случае функцию $t(c_1)$ получают интегрированием уравнения (11) по c_1 как независимой переменной:

$$t(c_1) = \ln((c_1/c_0) \times ((K_1 - c_0)/(K_1 - c_1))^{1+n} / (np_x)). \quad (15)$$

График функции (15) в общем случае описывает рост различных биологических популяций и, в частности, клеточных под действием химических агентов в отсутствие внешних источников. Данную зависимость целесообразно называть *эко-токсикологической кривой роста популяции*.

Рассмотренная выше модель (7) роста популяций является одним из вариантов общей квазихимической модели (1)–(6). Для отображения специфики объекта могут применяться и другие варианты квазихимических моделей и отображающих их кинетических уравнений. В частности, в популяции вместо автоингибирования по типу $C_1 + C_m \rightarrow C_a + C_1$ может доминировать ингибирующее взаимодействие между растущими клетками C_1 . Соответственно в квазихимической модели (7) в качестве стадии автоингибирования следует рассматривать процесс $C_1 + C_1 \rightarrow C_a$. Этот процесс характеризуется константой автоингибирования a_1 . Соответствующая математическая модель в квазистационарном приближении имеет вид:

$$dc_1/dt = p_y c_1 - a_1 c_1^2 + w_1, \quad (16)$$

где a_1 – константа автоингибирования, $p_y = (fbp - b_x p_x) / b_x$ – коэффициент роста с теми же коэффициентами, что и в формулах (12). Кинетическое уравнение типа (16) хорошо изучено и описывается кинетическими кривыми S-образного типа, характерными для роста различных организмов.

В частном случае закрытой системы $w_1 = 0$ уравнение (16) представляет собой известное уравнение роста Ферхюльста, которое, таким образом, является частным случаем квазихимической модели. Существенное преимущество уравнения (16) по сравнению с уравнением Ферхюльста в том, что коэффициенты p_y и a_1 отображают в явном виде структуру растущей популяции и токсические эффекты окружающей среды.

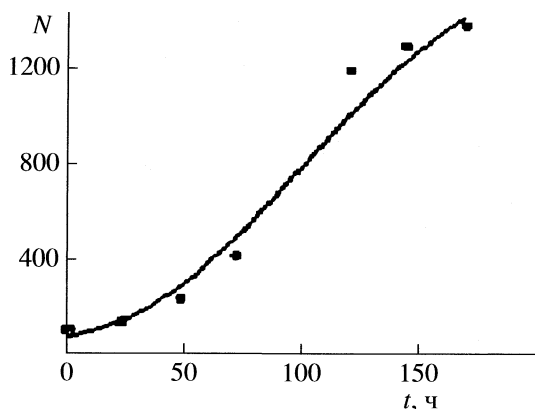


Рис. 3. Экспериментальные точки и рассчитанная по уравнению (19) кривая роста мезинхимальных СК.

КВАЗИХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НАКОПЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ КЛЕТОК НА ОСНОВЕ ПУЛА СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК

Уравнения (11) и (16) с хорошей точностью в общем случае описывают рост популяций различных организмов в зависимости от химических воздействий. В частности, описываются критические явления и так называемые вспышки роста. Это отображает широкие возможности предлагаемой квазихимической модели роста популяций.

Квазихимическая модель (1)–(6) может быть применена для количественного описания накопления дифференцированных клеток на основе пула СК (процесс, осуществляемый для регенерации пораженных тканей).

Согласно схеме рис. 1, для пула СК величина $w_1 = 0$, для дифференцированных клеток $w_1 = w = b_s c_s$ (c_s – количество СК в пуле, b_s – константа скорости образования дочерних клеток из СК). В соответствии с (11) рост популяции дифференцированных клеток описывается уравнением

$$dc_1/dt = p_x c_1 (K_1 - c_1) / (K_2 + c_1) + w, \quad (17)$$

где $w = b_s c_s$. Частные решения уравнения (17) при известных из эксперимента параметрах изучаемой клеточной культуры дают теоретическую зависимость роста этой культуры при репарации тканей. Такие теоретические зависимости являются важными прогнозирующими инструментами для определения потенциала роста популяции, позволяющими измерять и контролировать текущие кинетические параметры популяции СК в клеточной терапии.

Верификация математической модели (17) на обширном, опубликованном в литературе материале, показывает хорошее согласие с экспериментами. В качестве примера можно рассмотреть

рост культуры мезинхимальных СК, изученный в работах [15, 16]. Мезинхимальные СК обладают способностью к длительной пролиферации в различных тканях. При постоянных внешних условиях общее уравнение клеточного роста (17) для дифференциации мезинхимальных СК можно представить в виде

$$dt = (K_2 + c_1) dc_1 / (wK_2 + (pK_1 + w)c_1 - pc_1^2), \quad (18)$$

где p, K_1, K_2, w – параметры роста клеточной культуры. При $w = \text{const}, K_1 = K_2 = K$ частное решение уравнения (18) имеет вид. При $w = \text{const}, K_1 = K_2 = K$ частное решение уравнения (18) имеет вид

$$t(c_1) = -\frac{1}{2p} \ln(wK + pKc_1 + wc_1 - pc_1^2) - 3\frac{K}{s_r} \operatorname{arctg} \frac{w + pK - 2pc_1}{s_r} - \frac{1}{ps_r} \operatorname{arctg} \frac{w + pK - 2pc_1}{s_r} - \frac{(K + c_0)c_1}{Kw + c_0w + c_0pK - pc_0^2}, \quad (19)$$

где $s_r = (6Kwp + w^2 + p^2K^2)^{1/2}$.

Ниже приведены данные работы [16] по кинетике мезинхимальных СК человека (N – число клеток):

$t, \text{ч}$	0	24	48	72	120	144	168
N	100	140	240	430	1200	1300	1380

На рис. 3 приведены экспериментальные точки и рассчитанная по уравнению (19) кривая роста мезинхимальных СК. В пределах погрешности теоретическая кривая согласуется с экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуева Е.Е., Куртова А.В., Комарова Л.С. // Гематология. 2005. Т. 3. С. 705.
2. Beachy P.A., Karhadkar S.S., Berman D.M. // nature. 2004. V. 432. P. 325.
3. Naughton G.K. // Ann N Y Acad. Sci. 2002 // 961. № 3. P. 72.
4. Koller M.R., Bradley M.S., Palsson B.O. // Exp. Hematol. 1995. 23. P. 275.
5. Madhambayan G.J., Rogers I., Casper R.F. et al. // J. Hematother. Stem Cell Res. 2001. V. 10. P. 481.
6. Sherley J.L. // Stem Cells. 2002. V. 20. P. 561.
7. Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С. Математическая биофизика. М.: Наука, 1984.
8. Deasy B.M., Jankowski R.J., Payne T.R. et al. // Stem Cells. 2003. V. 21. P. 536.

9. *Ершов Ю.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 5. С. 1.
10. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии 1998. Т. 72. № 3. С. 553.
11. *Ершов Ю.А., Есменская Н.Б., Плетенёва Т.В.* // Хим.-фарм. журн. 1995. № 11. С. 6.
12. *Ершов Ю.А., Плетенёва Т.В., Слонская Т.К.* Бюлл. экспериментальной биологии и медицины. 1997. Т. 123. № 5. С. 594.
13. *Ершов Ю.А., Плетенёва Т.В., Синюк Т.Ф., Долгополова В.А.* // Там же. 1999. Т. 127. № 6. С. 717.
14. *Ershov Y.A.* // Appl. Biochemistry and Microbiology 1999. V. 35. № 3. P. 245.
15. *Merzlikina N.V., Buravkova L.B., Romanova Yu.A.* // J. Gravit. Physiology. 2004. V. 11(2). P. 193.
16. *Romanov Yu.A., Darevskaya A.N., Merzlikina N.V., Buravkova L.B.* // Cell Technology in Biology and Medicine. 2005. № 3. P. 138.

УДК 543.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗОПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ В БИОМИМЕТИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ КАТАЛАЗНОГО И ПЕРОКСИДАЗНОГО ТИПОВ

© 2009 г. Н. А. Сардарлы*, Т. М. Нагиев**

*Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку

**Бакинский государственный университет

E-mail: tnagiev@azeriland.com

Поступила в редакцию 17.09.2008 г.

Разработаны новые железопорфириновые биомиметические электроды каталазного и пероксидазного типов для определения сверх низких концентраций H_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в водных растворах и изучены их физико-химические особенности. Предложен механизм каталазной и пероксидазной реакций. Установлено, что биомиметические электроды в течение длительного времени не теряли своей активности как под воздействием окислителя и его интермедиатов, так и конечных продуктов распада H_2O_2 . Сконструированы и исследованы потенциометрические биомиметические сенсоры каталазного и пероксидазного типов.

Успехи в области имитационного катализа уже сегодня позволяют нам синтезировать биомиметические аналоги соответствующих ферментов [1] и использовать их в качестве заменителей биоселекторов в сенсорах. Это позволит в перспективе избавиться от ряда недостатков, присущих биодатчикам, таких как высокая чувствительность к воздействию внешней среды и относительно короткий срок работы.

Ранее созданные биомиметические сенсоры [2, 3] на основе каталазного и пероксидазного биомиметаторов для определения сверхнизких концентраций H_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ еще находятся на стадии технологической разработки, так как имеются недостатки, затрудняющие их практическое использование. Например, наличие клеящего материала [2] (на поверхность электрода) приводило к быстрой дезактивации биомиметического селектора, как за счет недостаточной устойчивости протопорфирина железа к окислителю (H_2O_2) и его интермедиатам, так и в результате разрушения биомиметического электрода.

Разработка более активных и устойчивых биомиметических железопорфириновых электродов, свободных от вышеуказанных недостатков, является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования является создание и исследование физико-химических особенностей новых вариантов железопорфириновых электродов каталазного и пероксидазного типов для определения весьма низких концентраций H_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В [3] разработана электрохимическая биомиметическая модель каталазного и пероксидазного сенсоров, состоящая из электрода сравнения (Ag/AgCl) и железопорфириносодержащего ($n\text{PPFe}^{3+}/\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) электрода. Эта модель легла в основу исследованных нами новых устойчивых и сравнительно стабильных биомиметических электродов. Потенциометрические исследования биомиметических электродов каталазного типа проводили в электрохимической ячейке, заполненной заданным количеством бидистиллированной воды, в которую опускали электрод сравнения и биомиметический электрод. Сначала измеряли потенциал системы в бидистиллированной воде (фоновый раствор), а затем, добавляя определенное количество H_2O_2 , наблюдали за изменением электрохимического потенциала водного раствора H_2O_2 . В этой системе изменение электрохимического потенциала возникало в результате взаимодействия миметического электрода с пероксидом водорода.

Оксидное покрытие (Al_2O_3) алюминиевого электрода готовили электрохимическим и химическим методами [4], на которые путем адсорбции наносили производные железопорфиринов. Впервые использовали биомиметический селектор, в котором матриksom является окисленная поверхность алюминиевого электрода (Al_2O_3). Этот метод конструирования биомиметического сенсора позволил избавиться от клеящего мате-

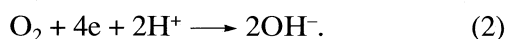
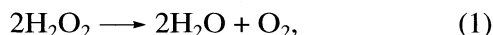
риала, что способствовало повышению активности и устойчивости биомиметического селектора.

Исследование электродных потенциалов (ΔE) в зависимости от времени для каталазной и пероксидазной реакций проводили потенциометрическим методом. Электрохимическая установка для исследований была снабжена магнитной мешалкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическая система, состоящая из “слитного” с электродом биомиметического селектора каталазного и пероксидазного типов, позволила определить низкие концентрации H_2O_2 и C_2H_5OH в водных растворах при $22^\circ C$. Она легла в основу дешевых и простых в использовании потенциометрических биомиметических сенсоров.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении каталазной активности гемин и $TPhPFFe(III)$ содержащих биомиметических электродов, приготовленных электрохимическим методом [5]. Для сравнительного анализа, методом склеивания [3] приготовлен геминсодержащий биомиметический электрод. Электрохимическая ячейка заполнена реакционной средой – 1% водным раствором H_2O_2 . В электрохимическом режиме на электроде протекают две последовательные реакции – каталазная и электрохимическая, которые ответственны за суммарное изменение электрохимического потенциала системы:



Каталазная реакция разложения пероксида водорода (1) является сложной и состоит из нескольких элементарных стадий, в которых происходит перенос электронов между электродом, H_2O_2 и его активными фрагментами.

Электрохимическая реакция восстановления молекулярного кислорода, образующегося в реакции (2), также является стадийной окислительно-восстановительной реакцией.

Как видно из данных рис. 1, присутствие пероксида водорода в водном растворе во всех случаях, вначале, в связи с формированием нового поверхностного слоя на границе электрод/раствор, а затем вследствие электрохимических реакций (1) и (2), приводит к резкому повышению потенциала электрохимической системы. Через определенный промежуток времени устанавливается равновесный поверхностный слой, о чем свидетельствуют неизменяющиеся значения потенциалов на границе электрод/раствор и биомиметический электрод/раствор. Заметим, что в [6] показано, что Al -электрод индифферентен по от-

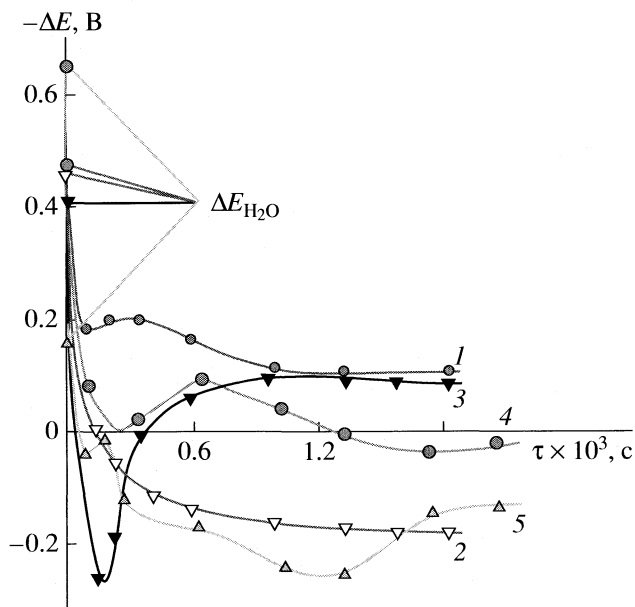


Рис. 1. Зависимости электрохимического потенциала (ΔE) от времени в реакционной среде 1.0% водного раствора H_2O_2 , при $22^\circ C$ для электродов, приготовленных электрохимическим методом; 1 – Al_2O_3/Al -электрод, 2 – гемин в количестве 33.6 мг нанесен путем склеивания на поверхность Al_2O_3/Al -электрода, 3 – гемин, 4 и 5 – $TPhPFFe(III)$ в количествах 0.88, 0.084 и 0.44 мг соответственно (нанесены адсорбционным методом на поверхность Al_2O_3/Al -электрода).

ношению к H_2O_2 . Тестирование реакции разложения H_2O_2 осуществляли титрованием раствора перманганатом калия.

Из кривой 2 рис. 1 следует, что величина электрохимического потенциала в зависимости от времени изменяется в сторону его увеличения и после двух последовательных опытов происходила полная дезактивация геминового селектора, приготовленного методом склеивания.

Стремление кривых 1 и 3 (рис. 1) к постоянному и одинаковому для обеих значению ΔE , по всей вероятности, показывает, что каталазная реакция практически отсутствует. Кроме того, воспроизводимость результатов и активность электрода, приготовленного методом адсорбции, сохраняются в течение всех опытов.

Биомиметические электроды с $TPhPFFe(III)$ независимо от количества нанесенного рабочего элемента (кривые 4 и 5 рис. 1), также имели длительный срок работы, и активность их практически не зависела от количества проведенных опытов. Из значений ΔE на кривых 4 и 5 видно, что количество нанесенного $TPhPFFe(III)$ на Al_2O_3/Al существенным образом сказывается на их величинах. Однако геминный биомиметический электрод более активен, чем $TPhPFFe(III)$, хотя последний при длительной эксплуатации устойчивее.

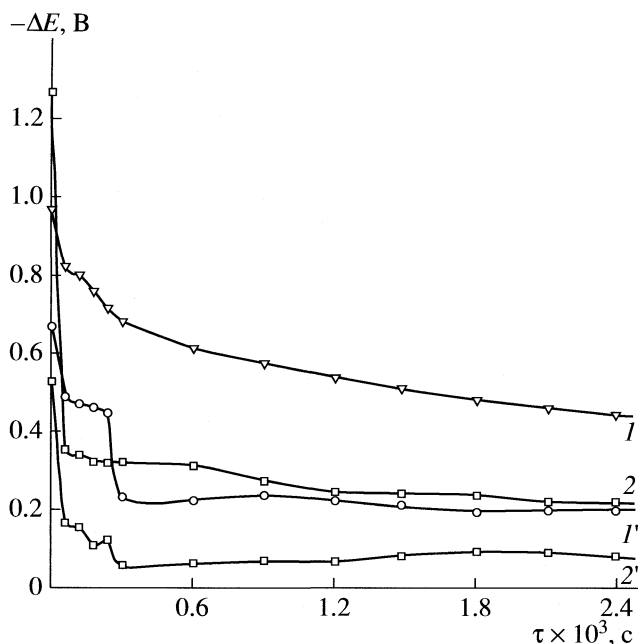


Рис. 2. Зависимости электрохимического потенциала (ΔE) от времени в реакционной среде, состоящей из 1.0% водного раствора H_2O_2 , при 22°C для электродов приготовленных химическим методом; 1, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -электроды, приготовленные гидротермальным и алюминатным способами соответственно, 1', 2' – TPhPFe (III) в количествах 0.6, 0.23 мг соответственно (нанесены адсорбционным методом на поверхность $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -электрода).

На рис. 2 приведены результаты каталитической активности биомиметических электродов, где электрод $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ приготовлен химическим методом, в условиях идентичных предыдущему опыту.

Как видно из рис. 2, присутствие H_2O_2 в системе во всех случаях приводит к повышению электрохимического потенциала системы.

Количество нанесенного TPhPFe (III) гидротермальной обработкой поверхности в присутствии пероксида водорода оказалось выше, чем алюминатным методом, тем не менее каталити-

ческая активность последнего заметно выше, что указывает на важность природы происхождения оксидного слоя на поверхности.

Наиболее устойчивым и чувствительным биомиметическим электродом оказался электрод, приготовленный алюминатным методом, хотя в обоих случаях по ходу опытов наблюдалось некоторое разрушение активного поверхностного слоя.

Сравнение данных рис. 1 и 2 показывает, что электроды, приготовленные химическим методом, уступают биомиметическим электродам, приготовленным электрохимическим методом, по каталитической активности и стабильности.

Электроды, приготовленные электрохимическим методом, имеют предельную чувствительность к концентрации H_2O_2 , равной 10^{-2} мас. %, а электроды, приготовленные химическим методом, проявляют активность в колебательном режиме, что, видимо, связано с диффузионным фактором (их чувствительность составляла величину 10^{-6} мас. % H_2O_2).

Следует отметить, что электроды, приготовленные химическим методом, хотя и оказались весьма чувствительными, тем не менее, по устойчивости в значительной степени уступают электродам, приготовленным электрохимическим методом.

Как и в [7], предполагаемый электрохимический механизм каталитической реакции носит стадийный характер (рис. 3). На начальной стадии формируется высокоактивная гидропероксидная частица, ответственная за перенос электронов от катода на ион железа с их дальнейшим перераспределением. В результате, на последней стадии, в объеме (реакционную среду) генерируются гидроксидные анионы с одновременной регенерацией биомиметика. Этот механизм показывает, каким образом величина pH в электрохимической системе становится выше, чем для бидистиллированной воды (pH 6.2).

Вышеописанные биомиметические каталитические электроды исследованы на пероксидазную актив-

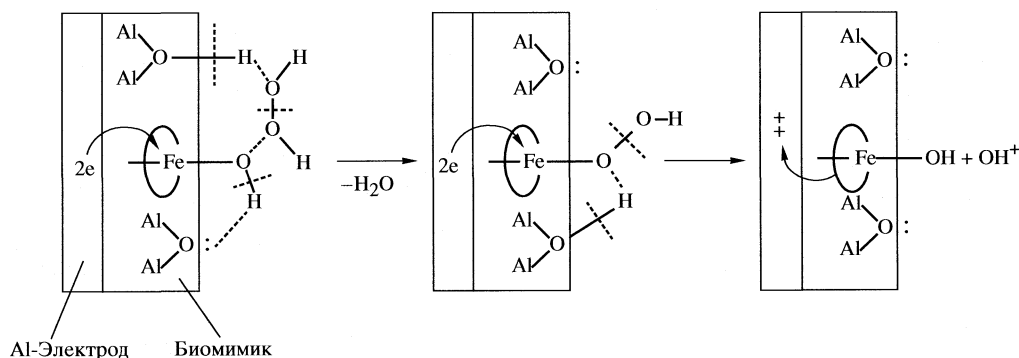


Рис. 3. Механизм разложения H_2O_2 на каталитическом биомиметическом электроде.

ность в реакции превращения этанола в ацетальдегид. Во всех опытах реакционная среда представляла смесь H_2O_2 и C_2H_5OH в водной среде.

На рис. 4, приведены результаты исследований пероксидазной активности биомиметических электродов с $TPhPFe(III)$ и геминем, приготовленных электрохимическим методом, в реакционной среде, состоящей из 98% H_2O , 1.0% C_2H_5OH и 1.0% H_2O_2 . Из кривых рис. 4 следует, что величина электрохимического потенциала в зависимости от времени и количества нанесенного биоимитатора (кривые 1'-4') значительно превышает значение ΔE для водно-спиртовых растворов в отсутствие H_2O_2 (кривые 1-4).

При сравнении результатов по максимальным значениям ΔE видно, что каталитическая активность геминсодержащего электрода (кривая 2') заметно превышает активность $TPhPFe(III)$ электрода и существенно отличается по времени. Количество нанесенного методом адсорбции $TPhPFe(III)$ на Al_2O_3/Al электрод, приготовленный электрохимическим путем, заметно сказывается на пероксидазной активности (кривые 3' и 4').

Величина электрохимического потенциала увеличивается в зависимости от времени и количества нанесенного биоимитатора и, что весьма важно, активность биомиметических электродов, приготовленных электрохимическим методом, сохраняется в течение всех опытов. Устойчивость, наблюдаемая для катализаторных электродов, характерна и для пероксидазных.

В процессе исследования рассмотрен также вероятный механизм пероксидазной реакции (рис. 5), который отличается от ранее предложенного [2] уточнением путей передачи H^+ в активированном комплексе. Протон, передаваемый на активный центр биомиметического электрода, может быть заменен на H^+ из объема реакционной среды. Механизмы катализаторной и пероксидаз-

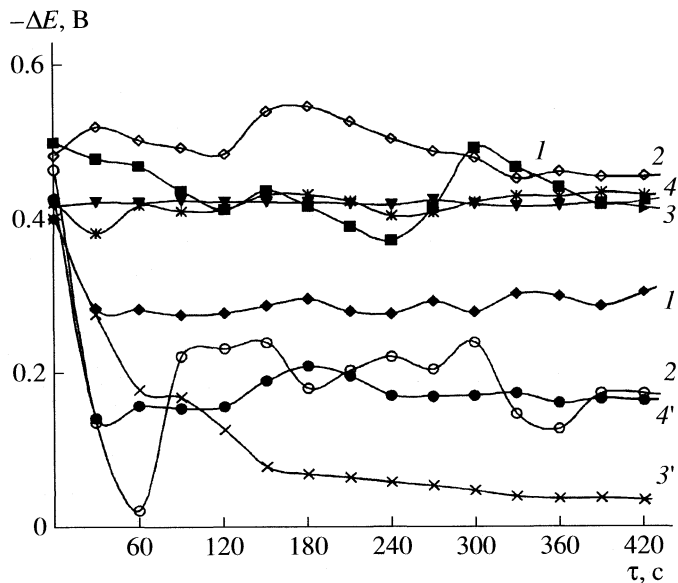
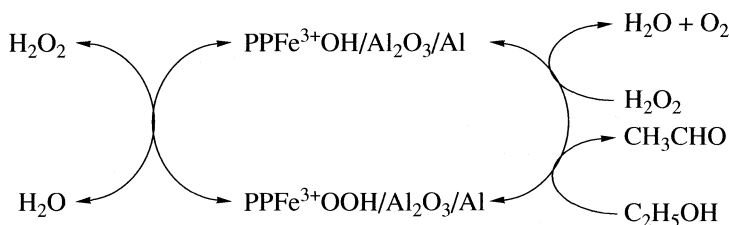


Рис. 4. Зависимости изменения электрохимического потенциала пероксидазного сенсора от времени реакции в среде, состоящей из 99.0% H_2O и 1.0% C_2H_5OH (1-4) и 98.0% H_2O , 1.0% C_2H_5OH и 1.0% H_2O_2 (1'-4') при 22°C для Al_2O_3/Al -электродов, приготовленных электрохимическим методом; без имитатора (1, 1') и с имитаторами – гемин, $TPhPFe(III)$ в количествах 0.88 (2, 2'); 0.44 (3, 3'); 0.084 мг (4, 4').

ной реакции дают вероятностные представления о стадийном протекании реакции в электрохимическом режиме. От соотношения скоростей взаимодействия H_2O_2 и CH_3CH_2OH с поверхностным интермедиатом зависит соотношение образующихся в этих реакциях продуктов – O_2 и CH_3CHO .

Приведенные на рис. 3 и 5 механизмы обосновывают когерентно-синхронный характер взаимодействия катализаторных и пероксидазных реакций, который можно представить в виде [1]:



Для сравнения приведены результаты экспериментов, проведенных с биомиметическими электродами, приготовленных химическим методом при идентичных условиях.

Следует заметить, что электроды, приготовленные различными способами, оказались устойчивыми к действию окислителя.

Следующая серия опытов посвящена определению наиболее низкой, так называемой пороговой чувствительности системы на этиловый спирт. Биомиметические электроды с $TPhPFe(III)$ позволяют обнаружить этиловый спирт в водном растворе в количестве, равном 10^{-6} мас. %, при этом сохраняется высокая устойчивость электрода.

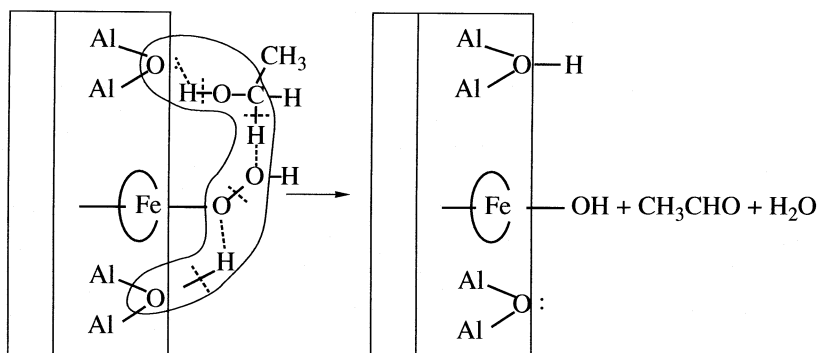


Рис. 5. Механизм окисления этилового спирта в ацетальдегид над пероксидазным сенсором.

В результате проведенных исследований разработаны биомиметические электроды, которые в течение длительного времени не теряли своей активности как под воздействием окислителя и его интермедиатов, так и конечных продуктов распада H_2O_2 и окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Разработанные нами биомиметические сенсоры оказались устойчивыми и стабильными в работе, что создало благоприятные условия для их многократного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagiev T.M. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Amsterdam. : Elsevier, 2007. P. 325.
2. Агамамедова Л.М., Аббасова М.Т., Нагиев Т.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2194.
3. Нагиев Т.М., Аббасова М.Т., Баба-заде С.Н. и др. // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2246.
4. Сардарлы Н.А., Таирли Х.М., Литвишиков Ю.Н., Нагиев Т.М. // Азерб. хим. журн. 2008. № 1. С. 32.
5. Sardarli N.A., Alizade N.I., Tairli H.M. et al. International Conference on Cellular and Molecular Bioengineering. Singapore: Abstracts, 2007. P. 105.
6. Nagiev T.M., Abbasova M.T., Baba-zade S.N. et al. // Appl. Biochemistry and Biotechnology. 2000. V. 88. P. 275.
7. Нагиев Т.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.

УДК 542.8

БЕСКОНТАКТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ И МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИК-РАДИОМЕТРИИ

© 2009 г. А. В. Кондюрин*, А. П. Свиридов**, М. В. Обрезкова*, В. В. Лунин*

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

**Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий, Шатура

E-mail: andrey.kondyurin@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2008 г.

Разработана методика одновременного измерения коэффициента температуропроводности, удельной теплоемкости и эффективного коэффициента поглощения, основанная на локальном нагреве образца лазерным излучением и измерении тепловизором динамики температурного поля в приповерхностном слое как на стадии нагрева, так и на стадии охлаждения. В методику включена программа расчета температурного поля, индуцируемого в объеме образца лазерным излучением, и определение с помощью алгоритма Левенберга–Марквардта трех искомых параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение результатов расчета и эксперимента. Установлено, что статистическая ошибка измерения температуропроводности, удельной теплоемкости и эффективного коэффициента поглощения составила 5–6%. Эффективность методики показана на примере разработки теплофизического и оптического эквивалента хрящевой ткани на основе полиакриламидного гидрогеля.

Температуропроводность является важным физическим параметром, характеризующим скорость изменения температуры материала в неравновесных тепловых процессах, наряду с плотностью и теплоемкостью. Общий подход к измерению коэффициента температуропроводности (χ) заключается в формировании и одновременной регистрации нестационарного температурного поля в исследуемом материале. В классическом методе, впервые описанном Паркером [1], предложено измерять χ плоского образца, нагревая одну поверхность коротким тепловым импульсом и регистрируя динамику температуры на противоположной поверхности. При этом автор использует выражение для нестационарной температуры поверхности пластины, помещенной в адиабатическую оболочку. На кривой зависимости температуры от времени он выделяет характерные точки, позволяющие рассчитать величину χ . Этот метод обладает высокой точностью и используется в большинстве исследований при анализе температуропроводности твердых материалов, однако не применяется для исследования мягких биологических тканей.

В работах [2–7] предложен метод измерения температуропроводности биоматериалов с помощью зонда (термистора), конструкция которого предполагает наличие нагревающего элемента и датчика, измеряющего температуру. Показано, что с помощью набора таких термисторов можно измерять температуропроводность анизотроп-

ных биоматериалов [3], а также величину теплового потока при перфузии крови *in vivo* [2, 6]. Однако такой подход к измерению теплофизических параметров имеет ряд недостатков. Во-первых, исследование с помощью зондов ограничивается только мягкими тканями. Во-вторых, введение зонда в ткань приводит к ее повреждению и искажению температурного поля, и как следствие, к некоторой систематической погрешности в расчете теплофизических параметров. Кроме того, применение зондов связано со сложной процедурой калибровки.

Одним из наиболее активно развиваемых и применяемых в настоящее время методов измерения теплофизических параметров биоматериалов является фототермическая ИК-радиометрия, сочетающая лазерный нагрев и радиометрическое измерение температуры поверхности образца. Для обработки экспериментальных данных и расчета температуропроводности необходимо решить уравнение теплопроводности, включающее искомый коэффициент температуропроводности и функцию источников тепла. Данная функция характеризует скорость повышения температуры в облучаемой зоне и определяется не только параметрами излучения – длиной волны, мощностью, длительностью воздействия, но и оптическими параметрами облучаемой среды – коэффициентами поглощения и рассеяния, фактором анизотропии. Следовательно, именно совокупность оптических и теплофизических параметров

определяет температурный отклик биоматериала на лазерное воздействие.

На практике удается исключить из рассмотрения оптические параметры биоматериала выбором длины волны лазерного излучения и/или длительностью импульса. Руководствуясь спектром поглощения основных хромофоров биоматериала, длину волны излучения подбирают таким образом, чтобы коэффициент поглощения был значительно больше коэффициента рассеяния. При этом предполагают, что вся энергия излучения поглощается в тонком поверхностном слое. Это в значительной степени упрощает решение уравнения теплопроводности [8, 9]. В таком случае, динамика температурного поля определяется только теплофизическими параметрами, определение которых сводится к сравнению радиометрического сигнала при лазерном нагреве и теоретически рассчитанной температуры.

Одним из успешно развиваемых направлений фототермической радиометрии является ее импульсный вариант [10, 11]. Расчет теплопроводности основан на интегральном уравнении, выражающем зависимость радиометрического изображения $\Delta M(x, y, t)$ от времени через начальное трехмерное распределение температуры, индуцированное коротким лазерным импульсом. Так как длительность импульса составляет < 500 мкс, начальное трехмерное распределение температуры может быть представлено произведением двух независимых компонентов: поперечного $T(x, y, t = 0)$ и продольного $T(z, t = 0)$. В таком случае радиометрическое изображение $\Delta M(x, y, t_2)$ в момент t_2 выражается в виде свертки некой функции рассеяния точки $K_r(\Delta t = t_2 - t_1)$, зависящей от χ , и радиометрического изображения $\Delta M(x, y, t_1)$, регистрируемого ранее ($t_2 > t_1$). Применяя алгоритм Левенверга–Марквардта при сравнении пары радиометрических изображений, определяют K_r и рассчитывают теплопроводность χ .

Другой разновидностью фототермической радиометрии является метод тепловых волн. При облучении гармонически модулированным непрерывным излучением в образце генерируются тепловые волны. К регистрируемой температурной функции применяют преобразование Фурье, что позволяет перейти от временных характеристик к амплитудным и фазовым [12–14]. В работе [12] методом термической радиометрии охарактеризованы как теплофизические, так и оптические свойства биоматериалов. По зависимости амплитуды и фазы от частоты модулированного лазерного излучения измеряли тепловую инерцию $e = (\lambda \rho C_p)^{1/2}$ и так называемый “начальный коэффициент нагрева” $\gamma = \alpha / (\rho C_p)$, где α – эффективный коэффициент поглощения, ρ – плотность, C_p – теплоемкость. Однако с помощью данного

метода невозможно определить каждый из этих параметров по отдельности.

Целью данной работы является разработка методики бесконтактного определения теплофизических и оптических свойств биологических тканей и материалов, основанной на сочетании фототермической радиометрии и решении обратной теплопроводной задачи методом конечных разностей. Численное решение уравнения теплопроводности позволяет строго учесть распределение источников тепла по всему объему образца, что дает возможность наряду с теплопроводностью χ , удельной теплоемкостью ρC_p измерить эффективный коэффициент поглощения α , характеризующий оптические свойства биоматериала.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основу расчета трехмерного температурного поля, индуцированного ИК-лазерным излучением, положено решение классического уравнения теплопроводности, выраженное в цилиндрических координатах:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + f(r, z, t), \quad (1)$$

$$0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq Z,$$

где $T(r, z, t)$ – температура в точке с координатами (r, z) в момент времени t , $f(r, z, t)$ – скорость нагрева среды, обусловленная поглощением лазерного излучения (К/с). Предполагалось, что интенсивность излучения внутри образца описывается законом Бэра, отсюда для пучков света с Гауссовым распределением энергии получали функцию $f(r, z, t)$:

$$f(r, z, t) = (1 - R_d) \frac{\alpha E_0}{C_p \rho} \exp\left(-2\left(\frac{r}{W_L}\right)^2\right) \exp(-\alpha z) \theta(t), \quad (2)$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & 0 < t \leq t_{\text{imp}} \\ 0, & t > t_{\text{imp}}, \end{cases}$$

где α – эффективный показатель ослабления лазерного излучения (см^{-1}), ρC_p – удельная теплоемкость единицы объема ($\text{Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$), ρ – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), t_{imp} – длительность лазерного импульса (с), E_0 – интенсивность света ($\text{Вт}/\text{см}^2$), W_L – радиус лазерного пучка света (мм), R_d – безразмерный коэффициент диффузного отражения, который был ранее измерен с помощью интегрирующей сферы и составил 0.10 [15]. Пространственное распределение плотности мощности лазерного излучения в поглощающей оптически неоднородной среде зависит от трех оптических параметров – коэффициентов поглощения, рассеяния и фактора анизотропии рассеяния и, строго говоря, не описывает-

ся законом Бэра. Тем не менее, использование экспоненциального закона с некоторым обобщенным показателем α для описания распределения мощности источников тепла в оптически неоднородной поглощающей среде представляется вполне оправданным [16]. В дальнейшем будем называть этот показатель эффективным коэффициентом поглощения.

Распределение температуры по образцу в начальный момент времени принимали однородным и равной окружающей среде T_0 . На границе образца задавались следующие условия:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \left(r\chi \frac{\partial T}{\partial r} \right) &= 0, \\ -\chi \frac{\partial T(R, z, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \beta T(R, z, t) - \mu, \\ \chi \frac{\partial T(r, 0, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \beta T(r, 0, t) - \mu, \\ -\chi \frac{\partial T(r, Z, t)}{\partial z} \Big|_{z=Z} &= \beta T(r, Z, t) - \mu, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\beta = h/\rho C_p$, $\mu = \beta T_0$, h – коэффициент потерь при теплообмене с окружающей средой ($\text{Вт мм}^{-2} \text{К}^{-1}$); R и Z – радиус и толщина образца соответственно. Значение h выбрано в соответствии с литературными данными [17]. Формулировка задачи предполагает независимость значений χ , α , C_p от температуры, координат и времени.

Поставленную задачу решали методом конечных разностей. Составлена неявная разностная схема, аппроксимирующая уравнение теплопроводности (1), (2) и граничные условия (3). На области непрерывного изменения координат r от 0 до R и z от 0 до Z задана равномерная сетка $I \times J$ элементов с шагом $\Delta r = \Delta z = 0.01$ мм. В соответствии функциям $T(r, z, t)$, $f(r, z, t)$ поставлены сеточные функции $T(r_i, z_j, t_m) = T(i, j, m)$, $f(r_i, z_j, t_m) = \varphi(i, j, m)$. Дифференциальное уравнение (1) и граничные условия (3) – заменены на разностные аналоги [18]. Каждое из разностных уравнений схемы является линейным относительно переменных $\hat{T}(i, j) = T(i, j, m + 1)$:

$$\begin{aligned} A(i, j)\hat{T}(i + 1, j) + B(i, j)\hat{T}(i - 1, j) - \\ - C(i, j)\hat{T}(i, j + 1) + D(i, j)\hat{T}(i, j - 1) + \\ + E(i, j)\hat{T}(i, j) = F(i, j), \end{aligned} \quad (4)$$

где A, B, C, D, E, F – известные фиксированные коэффициенты. Расчет температурного поля в момент времени $t + \tau$ сводится к решению системы линейных уравнений (4), методом прогонки [18]. На следующей итерации расчета температурного поля в качестве исходного используется распределение температуры в предыдущий мо-

мент времени. Соответственно, для расчета динамики температурного поля в течение периода времени t_{exp} необходимо сделать $M = t_{\text{exp}}/\tau$ итераций. В отличие от явной схемы, которая сходится только при выполнении условия $\tau/(\Delta r)^2 + \tau/(\Delta z)^2 \leq 0.5$, достоинством неявной симметричной разностной схемы является абсолютная сходимость численного решения к точному решению. Использование неявной схемы позволило выбрать значение $\tau = 0.01$ с независимо от Δr и Δz и сократить длительность расчета по сравнению с явной схемой в 100 раз.

В результате численного решения уравнения теплопроводности (1), (2) с граничными условиями (3) получали массив данных радиометрической температуры $R_{\text{calc}}(r_i, z_j, t_m)$, который зависит только от трех варьируемых параметров χ , α , $C_p\rho$:

$$\begin{aligned} R_{\text{calc}}(r_i, z_j, t_m) &= R_{\text{calc}}(r_i, z_j, t_m; \chi, C_p\rho, \alpha), \\ i &= 1, \dots, I; \quad j = 1, \dots, J, \quad m = 1, \dots, M. \end{aligned} \quad (5)$$

Измеряемая динамика температурного поля, представленная в виде двухмерного массива $R_{\text{exp}}(r_l, t_m)$, где $l = 1, \dots, L$ и $m = 1, \dots, M$, использовалась для определения параметров χ , $C_p\rho$, α .

Определение искоемых параметров χ , $C_p\rho$, α сводится к поиску значений, при которых сумма квадратов отклонений расчетных значений радиометрической температуры от экспериментальных значений минимальна:

$$\begin{aligned} SSE(\chi, C_p\rho, \alpha) &= \\ &= \sum_{k=1}^{LM} [R_{\text{exp}}(k) - R_{\text{calc}}(k; \chi, C_p\rho, \alpha)]^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где $k = 1, \dots, (l - 1)M + m, \dots, LM$ при $l = 1, \dots, L$ и $m = 1, \dots, M$. Выражение (6) обычно представляют в векторной форме:

$$\begin{aligned} SSE(\chi, C_p\rho, \alpha) &= [\mathbf{R}_{\text{exp}} - \mathbf{R}_{\text{calc}}(\chi, C_p\rho, \alpha)]' \times \\ &\times [\mathbf{R}_{\text{exp}} - \mathbf{R}_{\text{calc}}(\chi, C_p\rho, \alpha)], \end{aligned} \quad (6a)$$

где \mathbf{R}_{exp} и \mathbf{R}_{calc} – векторы с координатами $R_{\text{exp}}(k)$ и $R_{\text{calc}}(k)$.

Поиск искоемых параметров осуществляли по модифицированному алгоритму Левенберга–Марквардта [19]. Достоинство метода заключается в том, что он сочетает в себе лучшие черты методов Ньютона–Гаусса и скорейшего спуска и устраняет их основные недостатки. Будучи итерационным, алгоритм Левенберга–Марквардта состоит в многократном расчете поправок к значениям параметров исходного приближения, основываясь на решении системы уравнений, представленной в матричном виде:

$$(\mathbf{F}'\mathbf{F} + \gamma\mathbf{E})\Delta\mathbf{p} = \mathbf{F}'(\mathbf{R}_{\text{exp}} - \mathbf{R}_{\text{calc}}), \quad (7)$$

где \mathbf{E} – единичная матрица, а γ – скалярный параметр, который динамически меняется в ходе итераций. Изменение параметра γ позволяет регулировать устойчивость и скорость сходимости к искомому значению параметров. Вектор $\Delta \mathbf{p}$ представляет собой вектор-столбец поправок к искомым параметрам ($\Delta \chi = \chi^* - \chi_0$; $\Delta(C_{p\rho}) = (C_{p\rho})^* - (C_{p\rho})_0$; $\Delta \alpha = \alpha^* - \alpha_0$), где χ_0 , $(C_{p\rho})_0$, α_0 – значения параметров исходного приближения. Матрица \mathbf{F} является матрицей Якоби размером $k \times p$, где $k = LM$ – число регрессионных уравнений в системе (7), а $p = 3$ – число определяемых параметров. Элементами матрицы \mathbf{F} являются частные производные $R_{\text{calc}}(k)$ по каждому из параметров в точке $(\chi_0, (C_{p\rho})_0, \alpha_0)$. На первом этапе решают систему уравнений (7) относительно $\Delta \mathbf{p}$ и рассчитывают улучшенный набор параметров $(\chi^*, (C_{p\rho})^*, \alpha^*)$. В случае, если норма поправок $\|\Delta \mathbf{p}\|$ оказалась меньше заданного критерия сходимости, то полученный набор параметров принимают в качестве окончательного решения. В противном случае, набор параметров $(\chi^*, (C_{p\rho})^*, \alpha^*)$ используют в качестве исходного приближения и повторяют расчет поправки $\Delta \mathbf{p}$. Далее рассчитывают матрицу \mathbf{F} с параметрами, полученными в конце итерационного процесса $(\chi^*, (C_{p\rho})^*, \alpha^*)$, и составляют матрицу дисперсий и ковариаций $\mathbf{C} = s^2(\mathbf{F}'\mathbf{F})^{-1}$. Величина

$$s^2 = \frac{SSE(\chi^*, C_{p\rho}^*, \alpha^*)}{IM - 3}$$

является выборочной дисперсией, которая представляет собой оценку дисперсии данных \mathbf{R}_{exp} относительно модели \mathbf{R}_{calc} . Особенность матрицы \mathbf{C} заключается в том, что ее диагональные элементы равны дисперсиям, а недиагональные элементы – ковариациям оценок искомых параметров [20]. Стандартные отклонения вычисленных параметров σ_χ , σ_α , $\sigma_{C_{p\rho}}$ определены как корни квадратные из соответствующих диагональных элементов:

$$\sigma_\chi = \sqrt{C_{11}}, \quad \sigma_{C_{p\rho}} = \sqrt{C_{22}}, \quad \sigma_\alpha = \sqrt{C_{33}}. \quad (8)$$

Измерение динамики температурного поля каждого образца производили пять раз, что позволило рассчитать пять статистически независимых групп параметров χ , $C_{p\rho}$, α и соответствующих стандартных отклонений σ_χ , σ_α , $\sigma_{C_{p\rho}}$. Средние значения и доверительные интервалы искомых параметров определяли по формулам:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^5 (X_i / \sigma_{X_i}^2) / \sum_{i=1}^5 (1 / \sigma_{X_i}^2), \quad (9)$$

$$\Delta X = t_p^\alpha \left[\frac{1}{4} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}) \right]^{0.5},$$

где X – любой из параметров χ , $C_{p\rho}$, α , t_p^α – коэффициент Стьюдента с числом степеней свободы $p = 4$ при уровне достоверности $\alpha = 0.01$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельной системы для тестирования разрабатываемой методики использовали синтетический материал – полиакриламидный (ПАА) гидрогель, который часто используется в качестве эквивалента биологической ткани. Достоинством данного материала является эластичность и термическая стабильность вплоть до 90°C. Удобство применения ПАА геля связано с тем, что возможно синтезировать образцы с различным содержанием воды и степенью сшивки, получая необходимые оптические и теплофизические свойства [21].

Полиакриламидные гидрогели синтезировали радикальной сополимеризацией акриламида (Lancaster) и N,N'-метиленабисакриламида (Amresco) в присутствии каталитических количеств персульфата аммония (Amresco) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (Lancaster) [22]. Акриламид и N,N'-метиленабисакриламид растворяли в дистиллированной воде, полученный раствор помещали в цилиндрический сосуд диаметром 10 мм. Далее добавляли каталитическое количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. После окончания реакции сосуд охлаждали и герметично закрывали во избежание испарения воды.

По данной методике синтезированы четыре группы ПАА гелей со степенью сшивки 1:9, 1:14, 1:19 и 1:24. Содержание воды в ПАА гелях каждой группы составляло 90, 85, 80, 75, 70 мас. %. Выбор интервала концентрации ПАА гелей ограничен, с одной стороны, пределом растворимости исходных реагентов в воде, что не позволяло изготовить гель с меньшим содержанием воды, и, с другой стороны, предельной концентрацией исходных реагентов в воде, ниже которой гель не образовывался. Степень сшивки геля определялась соотношением исходных количеств N,N'-метиленабисакриламида и акриламида.

Объектом для измерения теплопроводности, теплоемкости и эффективного коэффициента поглощения выступили образцы гиалинового хряща перегородки носа. Данный вид биоткани можно рассматривать как изотропную, однородную среду, поэтому применение разработанного нами метода справедливо. Образцы хрящевой ткани готовили в день проведения эксперимента и хранили при температуре 4°C в физиологическом растворе. Указанный способ хранения сводит к минимуму разрушение ткани, вызванное естественными процессами разложения. Непосредственно перед экспериментами хрящевую ткань очищали от слизистой ткани и надхрящичи-

цы и приготавливали из нее диски толщиной примерно 1.5 мм и диаметром 10 мм.

Исследование температурного поля, индуцированного лазерным излучением ($\lambda = 1.56$ мкм), проводили методом ИК-радиометрии. Образцы закрепляли вертикально в специальном держателе таким образом, что обе стороны образца, имеющего форму диска (диаметр 10.0 ± 0.1 мм, толщина 1.5 ± 0.1 мм), контактировали с воздухом. Одну сторону образца облучали волоконным эрбиевым лазером (ЛС-1.56-5, ИРЭ “Полус”) в течение одной секунды мощностью 0.5 Вт. Мощность излучения измеряли с точностью 10 мВт. Доставка излучения осуществлялась с помощью кварцевого оптического волокна диаметром 0.6 мм. Расстояние от торца волокна до поверхности образца составляло 7 мм. Сканирование распределения интенсивности излучения лазера с помощью датчика малой апертуры (25 мкм) показало, что оно хорошо описывается распределением Гаусса на различных расстояниях от торца волокна, значение W_L на поверхности образца составило 1.28 мм.

Температурное поле снимали с противоположной стороны образца вдоль линии, проходящей через центр лазерного пучка, с помощью тепловизионной камеры (ИРТИС-200, Россия) в динамическом диапазоне от 20 до 30°C с точностью 0.05°C, пространственным разрешением 0.1 мм. Частота следования кадров составляла 70 Гц. Индуцируемое лазерным излучением температурное поле измеряли в течение 20 с, как в процессе нагрева, так и при остывании образца. Повышение температуры при нагреве образца не превышало 6°C.

В результате радиометрического измерения получены последовательности одномерных распределений температуры на поверхности образца, противоположной лазерному лучу, вдоль линии, проходящей через максимум температурного поля (рис. 1а). Положение этого максимума фактически совпадает с центром сечения лазерного пучка поверхностью образца. В течение лазерного импульса наблюдалось повышение температуры, которое продолжалось и после выключения лазера. При этом скорость и форма нарастающего температурного фронта зависела от расстояния до центра лазерного пучка (рис. 1б). Регистрируемую динамику температурного поля записывали в виде массива \mathbf{R}_{exp} , размер которого равен произведению $K = LM$, где L – число точек с разными координатами r , а M – число точек по оси времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными характеристиками любой методики определения теплофизических свойств является точность и экспрессность. Оптимальной явля-

ется такая методика, которая сочетает точность и быстроту расчета искомых параметров. Точность определения искомых параметров зависит как от точности измерения температурного поля, так и от обусловленности модели, с помощью которой происходит их расчет [23]. В нашем случае было необходимо оценить, какая часть массива экспериментальных данных несет необходимую и достаточную информацию для определения всех параметров χ , $C_{p,r}$ и α с удовлетворительной точностью и минимальным временем расчета. Также важным этапом проверки методики является исследование зависимости вычисляемых параметров от закладываемых в модель расчета температурного поля параметров h и E_0 , которые могут быть источником некоторой систематической ошибки.

Выбор оптимального размера массива. Размер массива экспериментальных данных определяется двумя величинами: L – число точек с разными координатами r , а M – число точек по оси времени. Для расчета искомых параметров целесообразно использовать зависимость температуры от времени для точек, расположенных вблизи центра зоны облучения, так как именно в этой области происходит максимальное повышение температуры (рис. 1б). При этом достаточно использовать зависимость температуры от времени лишь для 10 точек из зоны облучения ($L = 10$), расположенных на расстоянии 0.1 мм друг от друга. Для данных точек изменение температуры в несколько раз превосходит значение погрешности измерения температуры. Величина L не влияет на длительность расчета χ , $C_{p,r}$ и α , так как на каждой итерации расчет динамики температурного поля осуществлялся для всего образца, независимо от L .

Однако, в зависимости от величины M точность и длительность расчета параметров χ , $C_{p,r}$ и α оказалась различной. Выбор оптимального значения M для расчета искомых параметров включал три этапа [24]:

- анализ зависимостей χ , $C_{p,r}$ и α от M ;
- оценка значимости каждого из параметров при разных значениях M ;
- оценка точности и длительности расчета параметров в зависимости от M .

Зависимость каждого из параметров χ , $C_{p,r}$ и α от M имеет вид кривой насыщения. С ростом M значения параметров асимптотически стремятся к соответствующим некоторым стационарным значениям, которые сохраняются постоянными при увеличении M . Значения α и $C_{p,r}$ выходят на стационарный уровень, начиная с $M = 300$ –400 в зависимости от образца, а χ – только при $M = 600$ –700. Данная зависимость объясняется различной значимостью каждого из параметров при разных значениях M . Под термином “значимость” подразумевают меру зависимости \mathbf{R}_{exp} и одного из ва-

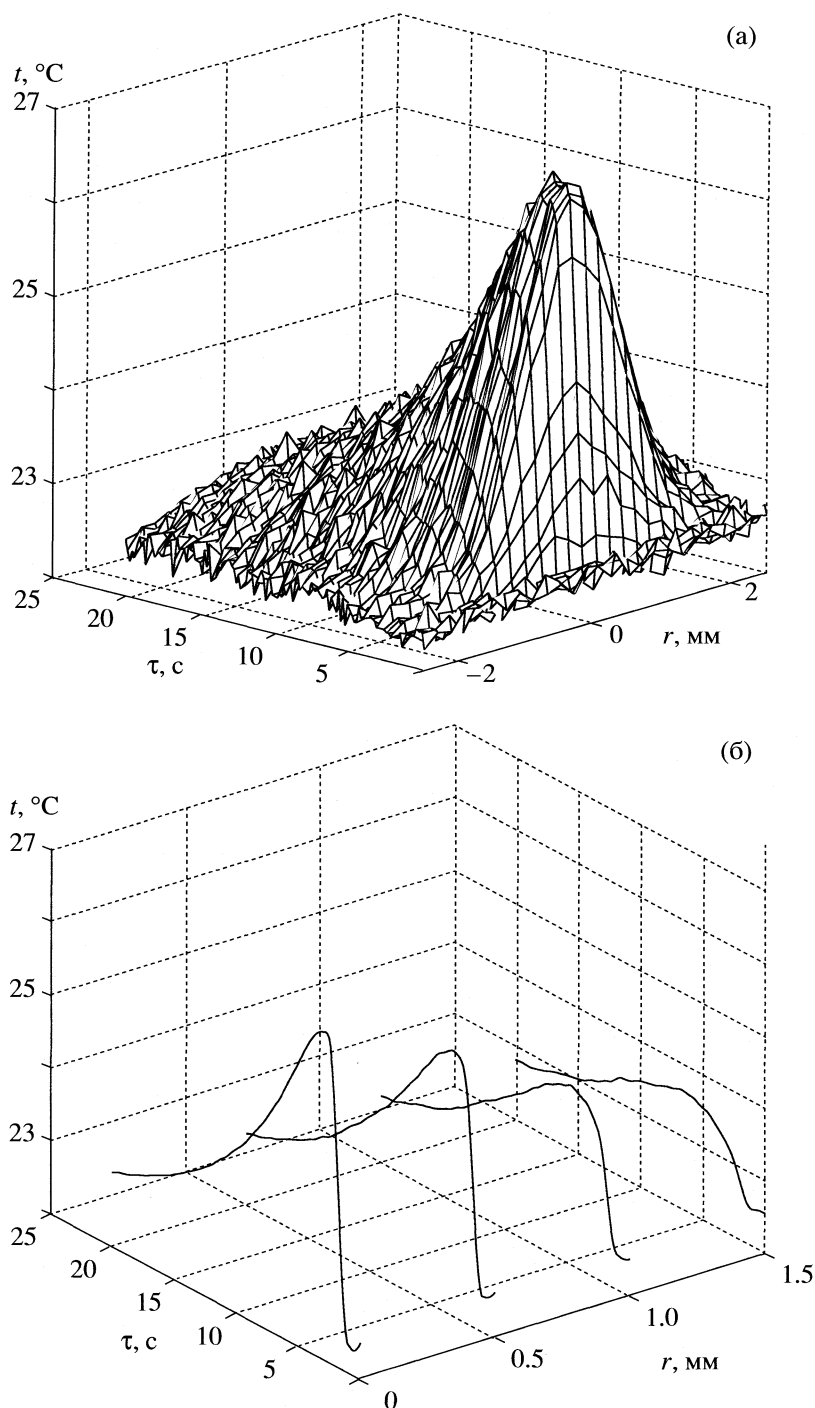


Рис. 1. Динамика температурного поля на поверхности образца (а) и пример кривых зависимости температуры от времени для точек поверхности образца, расположенных на различном расстоянии от центра зоны облучения.

рируемых параметров после вычитания “эффекта”, обусловленного взаимодействием R_{exp} и оставшихся параметров. Значимость параметров определяли по величине частного коэффициента корреляции [24]:

$$r_{R_{\text{exp}}Xc} = \frac{X/\sigma_X}{((X/\sigma_X)^2 + \nu)^{1/2}} \quad (10)$$

Запись $r_{R_{\text{exp}}Xc}$ означает частный коэффициент корреляции переменной R_{exp} и параметра X , где c – подмножество из оставшихся параметров, а $\nu = LM - 4$ – число степеней свободы. Таким образом, частный коэффициент корреляции отражает индивидуальный вклад каждого параметра в описание экспериментальной зависимости. Когда отношение X/σ_X ве-

лико, т.е. погрешность оценки параметра составляет незначительную долю его значения, частный коэффициент корреляции приближается к единице.

На начальном этапе при $M \leq 100$, в течение которого происходит нагрев, коэффициент корреляции всех трех параметров оказался < 0.5 (рис. 2). При увеличении размера массива до $M = 200$, параметры α и $C_{p\rho}$ оказывают максимальный вклад в описание экспериментальной зависимости. Однако r_χ остается, по-прежнему, мал, что свидетельствует о большой ошибке расчета χ . Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что на начальном этапе (первые 1–2 с, $M = 100$ –200 соответственно) температурное поле задается функцией $f(r, z, t)$ и определяется значениями параметров α и $C_{p\rho}$. Поэтому влияние χ оказывается незначительным.

После окончания облучения происходит постепенное перераспределение температурного поля за счет потока тепла, направленного в глубь образца и вдоль его поверхности, а также за счет конвективного теплообмена с окружающей средой. В данном случае динамика температурного поля определяется в основном значением коэффициента температуропроводности χ . Как видно из рис. 2, оптимальное значение M , при котором частный коэффициент корреляции трех параметров оказался близок к единице, составило 700 и более.

Точность расчета искомых параметров определяется выборочной дисперсией s^2 , зависимость которой от M имеет экстремальный характер. Минимум s^2 достигается при $M = 600$ –900 и соответствует минимальной дисперсии экспериментальных данных и расчета по модели. В этом случае погрешность расчета параметров минимальна.

Наряду с точностью, величина M определяет длительность расчета искомых параметров, которая монотонно увеличивается с ростом M . Это связано с тем, что на каждой итерации алгоритма расчета искомых параметров необходимо вычислить динамику температурного поля до момента времени, соответствующего значению M . При увеличении M происходит монотонное увеличение длительности расчета динамики температурного поля R_{calc} , что приводит к увеличению времени расчета параметров в целом. Поэтому оптимальным размером массива R_{exp} , используемого для расчета параметров χ , α и $C_{p\rho}$, является величина $M = 700$.

Указанные выше расчеты параметров χ , $C_{p\rho}$ и α при различном M осуществляли, используя динамику температурного поля образцов ПАА гидрогелей различной концентрации, имеющих различные теплопроводные и оптические параметры. Значения χ , $C_{p\rho}$, и α варьируются в интервалах примерно 0.12–0.19 мм²/с, 2.5–5.5 Дж/(см³ К) и 9–17 см⁻¹ соответственно. Частный коэффициент корреляции

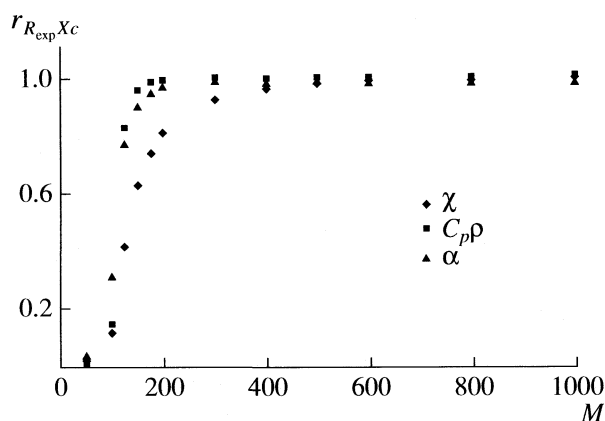


Рис. 2. Зависимость частного коэффициента корреляции параметров χ , α и $C_{p\rho}$ от M .

каждого из параметров χ , $C_{p\rho}$ и α близок к единице. Это свидетельствует о том, что выбранные величины L и M инвариантны по отношению к исследуемому объекту и не зависят от его природы.

Дальнейшие расчеты параметров χ , $C_{p\rho}$ и α осуществляли при размере массива экспериментальных данных $L = 10$ и $M = 700$. При расчете достаточно использовать зависимость температуры от времени лишь для 10 точек с разными координатами ($L = 10$) на протяжении первых 7 с ($M = 700$) с начала лазерного импульса. Увеличение числа координатных точек не приводило к сколько-нибудь заметному повышению точности получаемого результата, а на временах более 7 с становилось значительным влияние шумов при измерении температуры охлаждаемого образца.

Влияние фактора h на точность расчета. В качестве фактора, определяющего систематическую ошибку вычисления параметров χ , $C_{p\rho}$ и α , выступает некоторый произвол в выборе значения коэффициента потерь при теплообмене с окружающей средой h , закладываемый в модель расчета динамики температурного поля. По литературным данным значение коэффициента h , соответствующее свободной конвекции, может различаться в несколько раз (от 5 до 50 Вт мм⁻² К⁻¹ [17]). Поэтому необходимо определить, насколько значения вычисляемых параметров зависят от закладываемой величины h .

Воспользовавшись значениями $\chi(h)$, $C_{p\rho}(h)$, $\alpha(h)$ и $\sigma_\chi(h)$, $\sigma_{C_{p\rho}}(h)$, $\sigma_\alpha(h)$, рассчитанными при различных h , проведена статистическая проверка гипотезы о независимости полученных параметров от h . Данная процедура включала статистическую проверку равенства дисперсий и средних значений каждого из параметров при различных h . Согласно критерию Фишера исходная гипотеза о равенстве генеральных дисперсий выполняется, если отношение большей дисперсии $\sigma^2(h_1)$ к мень-

шей $\sigma^2(h_2)$ не превосходит соответствующей критической величины распределения Фишера $F(p, k_1, k_2)$ при уровне значимости $p = 0.05$ и числах степеней свободы $k_1 = k_2 = 4$ [25]. Конкурирующей гипотезой было утверждение $\sigma^2(h_1) > \sigma^2(h_2)$. Парное сравнение дисперсий каждого из параметров при различных h позволило сделать вывод о том, что рассчитанные стандартные отклонения σ_χ , $\sigma_{C_{p\rho}}$, σ_α не зависят от h . Другими словами, погрешность вычисления искомых параметров не зависит от используемой при расчете величины h в достаточно широком диапазоне, а зависит только от точности радиометрического измерения температуры.

Статистическое сравнение средних значений параметров $\chi(h)$, $C_{p\rho}(h)$, $\alpha(h)$ при различных значениях h осуществляли с помощью критерия Стьюдента [25]. Для каждой пары $h_1 \neq h_2$ рассчитывали наблюдаемое значение критерия:

$$t_{\text{obs}} = \frac{X(h_1) - X(h_2)}{(k_1\sigma_X^2(h_1) + k_2\sigma_X^2(h_2))^{0.5}} \times \left(\frac{(k_1 + 1)(k_2 + 1)(k_1 + k_2)}{(k_1 + k_2 + 2)} \right)^{0.5}, \quad (11)$$

где X – каждый из параметров $\chi(h)$, $C_{p\rho}(h)$, $\alpha(h)$. Исходная гипотеза о равенстве средних значений параметров подтвердилась, так как t_{obs} не превышало критического значения распределения Стьюдента t_p^k при уровне значимости $p = 0.05$ и числе степеней свободы $k = k_1 + k_2$. Различие $X(h_1) - X(h_2)$, где X – каждый из искомых параметров, статистически незначимо. Зависимостью вычисляемых параметров χ , $C_{p\rho}$ и α от h можно пренебречь. В расчетах предложено использовать значение $h = 25 \text{ Вт мм}^{-2} \text{ К}^{-1}$.

Влияние фактора E_0 на точность расчета. Основным источником некоторой систематической ошибки расчета $C_{p\rho}$ является ошибка измерения интенсивности лазерного излучения E_0 , закладываемой, наряду с h , в модель расчета температурного поля. Величины E_0 и $C_{p\rho}$ являются зависимыми (2). При одном и том же минимальном значении остаточной суммы квадратов SSE в зависимости от закладываемого фиксированного значения E_0 получаем соответствующую величину варьируемого параметра $C_{p\rho}$. Для оценки данного фактора было проведено измерение теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием сканирующего калориметра (DSC 30, Mettler TA 4000, Швейцария). Данным методом была определена удельная теплоемкость хрящевой ткани и ПАА гидрогеля с содержанием воды 70% и со степенью сшивки 1:9. Приготовлено 5 образцов каждого биоматериала и проведено их калориметрическое исследование. Теплоемкость опре-

деляли как среднее по пяти измерениям. Значение теплоемкости хрящевой ткани составило $3.5 \pm 0.2 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$ и совпало со значением, измеренным бесконтактной методикой. Следовательно, использование измеренной интенсивности E_0 для расчета теплофизических параметров уместно и не влечет значительной погрешности измерения $C_{p\rho}$.

Теплофизические и оптические параметры хрящевой ткани. Проведя анализ влияния различных параметров (размер массива R_{exp} , значения h и E_0) на эффективность методики, были определены температуропроводность χ , удельная теплоемкость $C_{p\rho}$ и эффективный показатель поглощения α хряща перегородки носа: $0.130 \pm 0.004 \text{ мм}^2/\text{с}$, $3.5 \pm 0.1 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$ и $10.7 \pm 0.7 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что полученные значения коэффициента температуропроводности и удельной теплоемкости хорошо согласуются с литературными данными: $\chi = 0.128 \pm 0.003 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $C_{p\rho} = 3.7 \pm 0.3 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$ [26].

Эффективный коэффициент поглощения, используемый в качестве характеристики оптических свойств биоматериала, зависит от коэффициента поглощения μ_a , коэффициента рассеяния μ_s и фактора анизотропии g , и, согласно диффузионной модели распространения света, приблизительно равен $\alpha \approx [3\mu_a(\mu_a + \mu_s(1 - g))]^{1/2}$. Основным хромофором ($\lambda = 1.56 \text{ мкм}$) является вода, поэтому коэффициент поглощения μ_a хрящевой ткани можно оценить по содержанию в ней воды. Коэффициент поглощения воды на длине волны 1.56 мкм равен 10.5 см^{-1} [27]. Содержание воды в хряще составляет $\sim 70\%$, то $\mu_a \approx 7 \text{ см}^{-1}$. Положив $g = 0.85$ и $\mu_s = 3 \text{ см}^{-1}$, получаем $\alpha \approx 11 \text{ см}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с измеренным значением $\alpha = 10.7 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на то, что данная оценка является приблизительной, значение эффективного коэффициента поглощения хрящевой ткани представляется весьма разумным.

Прямой расчет динамики температурного поля с использованием приведенных параметров хряща показал хорошее совпадение расчетной динамики температуры с измеренной, как в центре, так и на периферии зоны облучения (рис. 3). Это свидетельствует об адекватном использовании математической модели для решения обратной задачи. Экспериментальные точки ложатся в пятипроцентный коридор ошибки по каждому параметру.

С помощью данной методики были измерены χ , $C_{p\rho}$, α ПАА гелей различной концентрации воды и степени сшивки. На основе полученных данных подобран состав геля, который имеет близкие хрящевой ткани теплофизические и оптические свойства. Предложенный нами эквивалент хрящевой ткани нашел практическое применение при калибровке системы контроля лазерных опе-

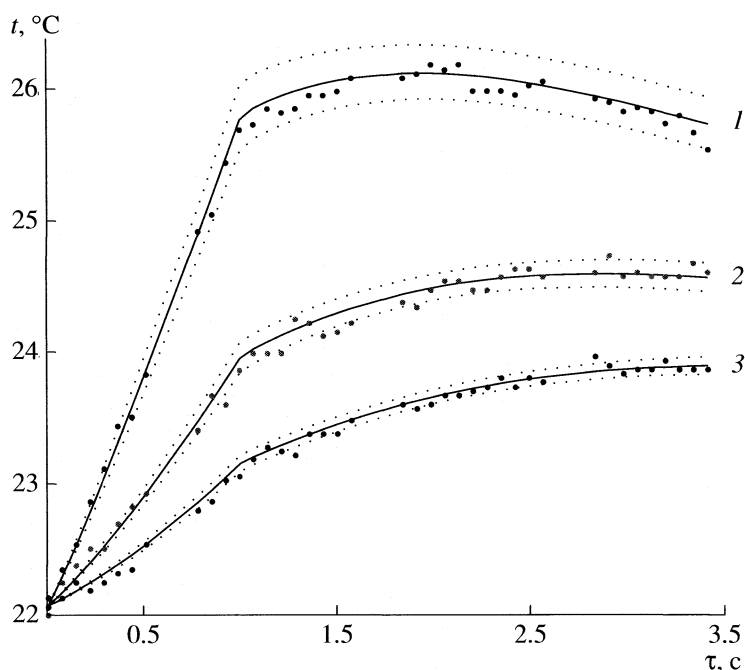


Рис. 3. Сравнение динамики температурного поля, индуцированного лазерным излучением с результатом теоретического расчета (сплошная линия), (гиалиновый хрящ, мощность излучения – 0.5 Вт, длительность импульса 1 с) $r = 0$ (1), 1.0 (2) и 1.5 мм (3).

раций по изменению формы перегородки носа [21].

Таким образом предложен экспрессный метод бесконтактного измерения температуропроводности, теплоемкости и эффективного коэффициента поглощения изотропных биоматериалов. Показано, что измеряемая тепловизором динамика температурного поля, индуцированного лазерным излучением, может быть использована для одновременного измерения теплофизических и оптических параметров биоматериала. Модель, используемая для регрессионного анализа экспериментальных данных, построена на численном решении теплопроводной задачи методом конечных разностей. Это позволяет составить сложную функцию источников тепла, учитывающую оптические свойства исследуемого биоматериала.

Разработанная модель удовлетворительно описывает динамику температурного поля в центре и на периферии зоны облучения для серии различных эквивалентов биологических тканей, изготовленных на основе ПАА гелей и имеющих различные теплопроводные и оптические свойства. На основе проведенных измерений динамики температурного поля ПАА гелей выбран оптимальный размер массива экспериментальных данных, необходимый для определения всех параметров χ , $C_p\rho$ и α с удовлетворительной точностью и минимальным временем расчета. Проведен статистический анализ, позволивший утверждать, что зависимостью вычисляемых параметров χ , $C_p\rho$ и

α от величины коэффициента потерь при теплообмене с окружающей средой можно пренебречь.

Точность измерения удельной теплоемкости подтверждена методом ДСК. С помощью бесконтактной методики определены коэффициент температуропроводности, удельная теплоемкость и эффективный показатель поглощения хряща перегородки носа. Статистическая ошибка измерения χ , $C_p\rho$ и α составляет 3, 3, 6 % соответственно. Эффективность методики показана на примере разработки теплофизического и оптического эквивалента хрящевой ткани на основе полиакриламидного гидрогеля.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 07-08-00448) за финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., et al. // J. Applied Physics. 1961. V. 32. № 9. P. 1679.
2. Anderson G.T., Valvano J.W., Santos R.R. // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. 1992. V. 39. № 9. P. 877.
3. Bhavaraju N.C., Cao H., Yaun D.Y., et al. // Ibid. 2001. V. 48. № 2. P. 261.
4. Patel P.A., Valvano J.W., Pearce J.A., et al. // Journal of Biomechanical Engineering. 1987. V. 109. № 11. P. 330.

5. *Shah J., Santos I., Haemmerich D., et al.* // Medical and Biological Engineering and Computing. 2005. V. 43. № P. 522.
6. *Valvano J.W., Allen J.T., Bowman H.F.* // J. Biomechanical Engineering. 1984. V. 106. № 8. P. 192.
7. *Valvano J.W., Chitsabesan B.* // Lasers in the Life Sciences. 1987. V. 1. № 3. P. 219.
8. *Fujii M., Park S. C., Tomimura T., et al.* // International Journal of Thermophysics. 1997. V. 18. № 1. P. 251.
9. *Park H.K., Grigoropoulos C.P., Tam A.C.* // Ibid. 1995. V. 16. № 4. P. 973.
10. *Milner T.E., Goodman D.M., Tanenbaum B. S., et al.* // J. Biomedical Optics. 1996. V. 1. № 1. P. 92.
11. *Telenkov S.A., Youn J.I., Goodman D.M., et al.* // Physics in Medicine and Biology. 2001. V. 46. P. 551.
12. *Gijsbertsen A., Bicanic D., Gielen J.L. W., et al.* // Infrared Physics and Technology. 2004. V. 45. P. 93.
13. *Munidasu M., Mandelis A.* // Review of Scientific Instruments. 1994. V. 65. № 7. P. 2344.
14. *Wang C.H., Mandelis A.* // Ibid. 2007. V. 78. № 5.
15. *Баграташвили В.Н., Баграташвили Н.В., Гапонцев В.П., и др.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 6. С. 534.
16. *Jacques S.L.* // Photochemistry and Photobiology. 1998. V. 67. № 1. P. 23.
17. *Orr C.S., Eberhart R.C.* Overview of bioheat transfer. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 367.
18. *Самарский А.А.* Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971. С. 552.
19. *More J.J.* // Numerical Analysis Lecture Notes in Mathematics Springer. 1977. V. 630. P. 105.
20. *Gallant A.R.* // The American Statistician. 1975. V. 29. № 2. P. 73.
21. *Кондюрин А.В., Свиридов А.П.* // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 7. С. 641.
22. *Tanaka T.* // Scientific American. 1981. V. 244. № 1. P. 110.
23. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. Т. 351.
24. *Афифи А., Эйзен С.* Статистический анализ подход с использованием эвм. М.: МИР, 1982. С. 488.
25. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высш. школа, 2003. С. 479.
26. *Youn J.I., Telenkov S.A., Kim E., et al.* // Lasers in Surgery and Medicine. 2000. V. 27. № 2. P. 119.
27. *Kou L., Labrie D., Chylek P.* // Applied Optics. 1993. V. 32. № 19. P. 3531.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.8

СВЕЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЕЙ В УЗКОМ КАНАЛЕ

© 2009 г. М. А. Маргулис*, В. Н. Пильгунов**

*ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

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

E-mail: margulis@akin.ru; margulisma@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2008 г.

Обнаружено сине-фиолетовое свечение в минеральном масле, возникающее при гидродинамической кавитации в проходном отверстии диаметром 1 мм в прозрачном дросселирующем устройстве при давлении на входе более 2 МПа. Выявлено возникновение электрических импульсов при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие, причем задолго до появления свечения возникают электрические импульсы. Разработано устройство, позволяющее непрерывно сканировать электрический потенциал вдоль потока без его возмущения. На основании анализа полученных осциллограмм сделан вывод, что электрический сигнал является высокочастотным, он не может быть синхронизирован, отдельные пики могут достигать 1000 мВ. Показано, что при повышении температуры жидкости до 30–35°C и повышении давления подпора поток светового излучения уменьшается. Установлено, что наличие свечения и его интенсивность зависят от остроты входной кромки дросселя. При изучении гидродинамической люминесценции обнаружен гистерезис процесса излучения света. Предложен механизм локализованной эмиссии света, основанный на значительной роли электрокинетических явлений.

Исследования гидродинамической кавитации дают значительную информацию о природе первичных элементарных процессов, возникающих на границе раздела жидкости и газа при условиях, когда осуществляется резкое изменение термодинамических параметров среды. Особенно большой интерес представляют эксперименты, в которых наблюдаются высокоэнергетические процессы, сопровождающие гидродинамические потоки, например, эмиссия светового излучения, инициирование химических реакций и т.д. Для возникновения такого рода процессов необходимо создание возбужденных состояний, радикалов и других активных частиц. Иными словами, в высокоскоростных потоках жидкости осуществляется концентрирование энергии, при которой возникают локальные потоки и связанная с ними кинетическая энергия, значительно превышающая средние по потоку значения энергии [1].

Впервые возникновение световых вспышек при прохождении высокоскоростным потоком препятствия или трубы Вентури наблюдали авторы [2, 3]. Однако им не удалось установить область, откуда осуществляется эмиссия света. Оставалось полагать, что свечение происходит в виде вспышек из некоторых случайных точек гидродинамического потока. Учитывая, что свечение было очень слабым и возникало в различных точках, быстро изменяющихся во времени, можно считать его чрезвычайно сложным объектом для исследования. Свечение из жидкости при

гидродинамической кавитации часто называют сонолюминесценцией, хотя оно и не имеет прямого отношения к звуковым колебаниям. В соответствии с природой процессов, приводящих к возникновению описанного светового излучения, целесообразно называть его гидродинамической люминесценцией (ГЛ), по аналогии с фотолюминесценцией, ультразвуковой люминесценцией и т.д.

Авторы работы [4] установили, что свечение, возникающее при высокоскоростном обтекании препятствия, локализуется в некоторой полосе турбулентного потока. Например, при скорости набегающего потока воды 24 м/с и среднем статистическом “времени жизни” кавитационного пузырька 19 ± 2 мс максимум эмиссии света фиксируется на расстоянии 150 мм от центра препятствия. Свечение возникало из сравнительно узкой полосы (~50 мм), и максимум ГЛ был расположен раньше момента максимального сжатия кавитационного пузырька.

В данной работе обнаружено сине-фиолетовое свечение в минеральном масле, возникающее при гидродинамической кавитации в проходном отверстии диаметром 1 мм в прозрачном дросселирующем устройстве при давлении на входе более 2 МПа. Обнаружено также возникновение электрических импульсов при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие, причем электрические импульсы возникали задолго до появления свечения. Исследована работа гидродинамической установки и возникаю-

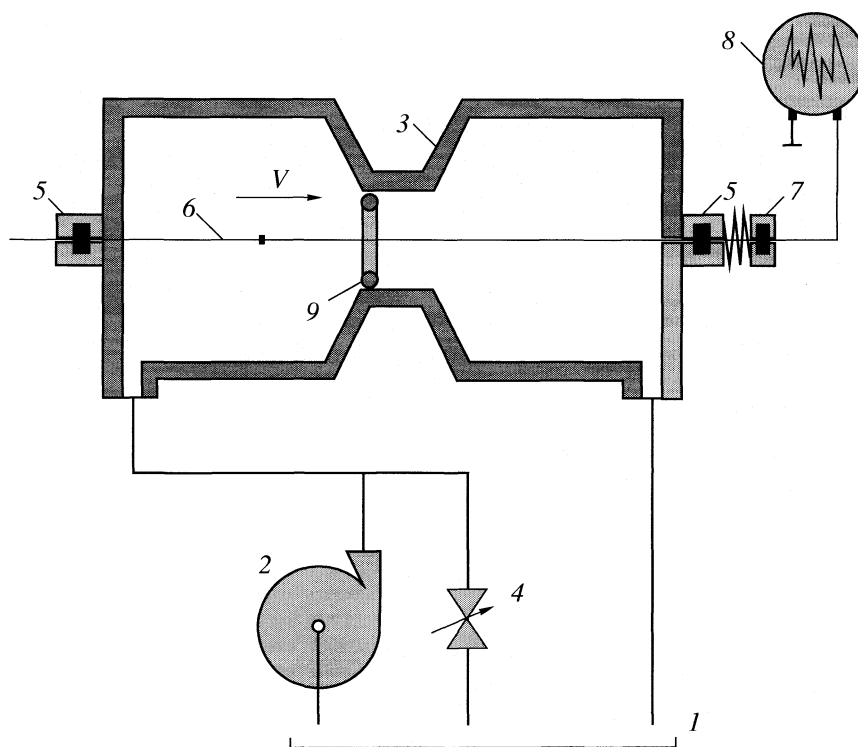


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (без соблюдения масштаба).

щего при этом свечения, локализованного в микроскопической области, а также изучено возникновение электрических импульсов в жидкости.

Обнаруженное свечение из неподвижного локализованного малого объема оказалось достаточно интенсивным, и его можно было наблюдать неадаптированным к темноте глазом в незатемненной комнате. В связи с этим обнаруженный эффект может быть уникальным объектом для всестороннего исследования гидродинамической кавитации, сонолюминесценции и других процессов. Достаточно отметить, что открытие однопузырьковой кавитации [5], при которой единственный кавитационный пузырек пульсировал и излучал свет в определенном малом объеме кавитационного поля, привлекло к этому объекту пристальное внимание многочисленных исследователей.

Необходимо указать, что авторы работ [6–8] проводили эксперименты в различных условиях и обнаружили некое “светящееся образование”. Однако, несмотря на большой научный интерес, систематическое экспериментальное и теоретическое обоснование этого эффекта отсутствует. В данной работе обнаружено также возникновение электрического потенциала при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, на которой проводились эксперименты, представлена на рис. 1. Минеральное масло марки Шелл вязкостью $\nu_{60} = 20$ сСт из бака 1 емкостью 40 л насосом 2 подавалось в дросселирующее устройство 3 из прозрачного полированного оргстекла, откуда возвращалось в бак 1. Давление на входе в дроссель регулировалось вентилем 4. Осветительная лампа устанавливалась перед прозрачным дросселирующим устройством или над ним, чтобы можно было проводить киносъемку в проходящем или отраженном свете. ГЛ регистрировалась цифровой видеокамерой с частотой кадров $50\text{--}2000\text{ с}^{-1}$ в отраженном и проходящем свете, а также при очень слабом освещении. Диаметр цилиндрического проходного отверстия составлял 1 мм. Отношение длины узкой части проходного отверстия к внутреннему диаметру отверстия равнялось 0.5. Таким образом, дросселирующее устройство по сути было аналогично шайбе. При пропускании с большой скоростью (~ 100 м/с) потока минерального масла через такое дросселирующее устройство в масле возникали гидродинамическая кавитация и электрические импульсы, а при повышении расхода – сине-фиолетовое свечение в видимой области. Последующие эксперименты показали, что элект-

трические импульсы возникали при использовании не только пластмассового дросселя, но и металлического дроссельного устройства.

При увеличении давления перед дросселирующим устройством до 1.5 МПа непосредственно у входа в проходное отверстие образовывался весьма тонкий слой микропузырьков, локализованных на внутренней поверхности проходного сечения. При дальнейшем увеличении давления перед дросселем до 2 МПа непосредственно у входа в проходное отверстие возникали кратковременные вспышки сине-фиолетового свечения, а затем, при постепенном повышении давления в системе – в узкой входной полосе 9 проходного отверстия устанавливалась непрерывная гидродинамическая люминесценция (ГЛ). Наблюдения при ускоренной киносъемке показали, что непрерывная ГЛ состоит из серии многочисленных вспышек.

Для обнаружения электрического потенциала (рис. 1) через фторопластовые изолирующие втулки 5 была протянута струна из нихромового эмалированного провода 6 диаметром 0.05 мм, которая поддерживалась в напряженном состоянии с помощью натяжителя 7. Таким образом, струна не возмущала поток жидкости, она не касалась стенки проходного отверстия, и при перемещении ее вдоль оси потока осуществлялось непрерывное сканирование электрического потенциала, возникающего в жидкости. Локальная зачистка тонкой полосы 3 эмалевого изоляционного покрытия струны образовывала метку, с помощью которой измерялось перемещение места электрического контакта струны. Линейное положение метки определялось с точностью ~ 0.1 мм. Электрический потенциал в отдельных сечениях потока, зондируемый зачищенной поверхностью изолированной струны, измерялся электронным осциллографом С1-83 8 с разверткой 1 мкс/дел и чувствительностью 1 мВ/дел.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что при пропускании потока масла через дросселирующее устройство возникала гидродинамическая кавитация и электрические импульсы, а затем, при дальнейшем повышении давления, локализованное сине-фиолетовое свечение из жидкости (в видимой области спектра). Свечение из начальной зоны дроссельной щели – микроскопической тороидальной области общим объемом менее 0.08 мм^3 – оказалось достаточно интенсивным. Его интенсивность сильно зависела от многих, часто не вполне ясных, факторов, в том числе от остроты входной кромки дросселя. Можно описать основные этапы происходящих процессов.

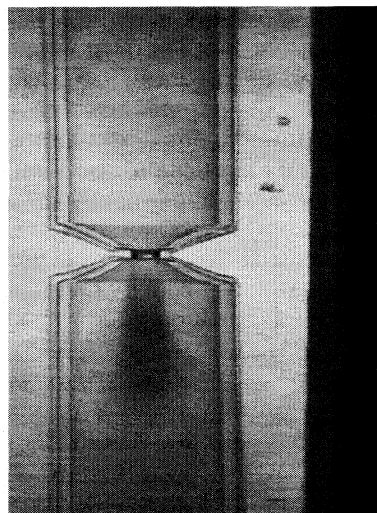


Рис. 2. Фотография дроссельного устройства и развития “факела” кавитационных пузырьков в приемной камере дроссельного устройства.

1. При пропускании через дросселирующее устройство потока масла под давлением до 1 МПа никаких видимых изменений не происходило, и жидкость оставалась прозрачной. Однако до момента наступления кавитации были зарегистрированы электрические импульсы небольшой амплитуды. Дальнейшее повышение давления сопровождалось увеличением амплитуды электрических импульсов и повышением их частоты. Спектр частот электродинамических процессов имеет нижнюю границу на уровне 3 кГц с размахом сигнала (удвоенной амплитудой) до 1000 мВ.

2. При увеличении давления перед дросселирующим устройством до 1.5 МПа непосредственно у входа в проходное отверстие образовывался весьма тонкий слой микропузырьков 9, локализованных на внутренней поверхности проходного сечения (присоединенная кавитация), который на фотографии в проходящем свете был виден как тонкая черная полоска. Диаметр каждого из пузырьков не превышал 0.05 мм, а длина тороидального кольца пузырьков не превышала 0.1 мм.

3. При увеличении давления перед дросселирующим устройством до 2 МПа непосредственно у входа внутри проходного отверстия возникали кратковременные (1–2 с) вспышки сине-фиолетового свечения ГЛ. Длина светящегося кольца ГЛ не превышала 0.15 мм, т.е. 30% от всей длины проходного отверстия. На выходе из отверстия развивался “факел” кавитационных пузырьков, который постепенно заполнял всю правую (выходную) камеру дросселирующего устройства (рис. 2), но эта часть кавитационных пузырьков не давала ГЛ.

4. По мере повышения давления перед кюветой до 2.5 МПа вспышки ГЛ становились все более частыми, а при достижении 3–3.5 МПа ГЛ свечение становилось непрерывным, устойчивым, и дальнейшее повышение давления лишь незначительно увеличивало его интенсивность. При наблюдении процесса в замедленном режиме (после скоростной киносъемки) было видно, что ГЛ является не непрерывным свечением, а осуществляется несинхронизированными вспышками. Наблюдаемое свечение локализовано в узкой тороидальной области общим объемом менее 0.08 мм³. После достижения давления 3 МПа наблюдалось слияние присоединенной кавитации с факелом кавитационных пузырьков в выходной части дросселирующего устройства (образование суперкавитации), но они были пространственно разделены. Необходимо отметить, что при достижении режима суперкавитации свечение прекращалось, несмотря на высокое давление в системе. Существенно, что даже при максимальном давлении (4–5 МПа) поток масла в центральной области проходного сечения кюветы оставался прозрачным, свободным от кавитационных пузырьков.

5. При постепенном уменьшении давления до 2 МПа в левой входной камере дросселирующего устройства интенсивность свечения постепенно уменьшалась, однако оно оставалось устойчивым даже до давлений, при которых в начале работы возникали очень редкие вспышки свечения. Таким образом, при изучении ГЛ обнаруживается гистерезис процесса излучения световых вспышек. Это можно объяснить тем, что в процессе перекачки масла образовавшиеся в результате кавитации микропузырьки, которые являются зародышами кавитации, полностью не удаляются из системы. Полученное масло, содержащее большое количество достаточно устойчивых микропузырьков, характеризуется меньшей кавитационной прочностью. При циркуляции в результате попадания получающегося масла на входное сечение проходного отверстия естественно возникла гидродинамическая кавитация при меньших растягивающих напряжениях.

Твердая поверхность, ограничивающая поток, хорошо смачиваемая жидкостью, надежно удерживает микропузырьки в начальной зоне кавитации непосредственно на поверхности и дает им возможность постепенного роста до критического размера, после чего они отрываются и уносятся потоком жидкости. Проведенные эксперименты показали, что по мере повышения температуры до 30–35°C или при повышении давления в приемной камере (или баке) поток ГЛ, как и следовало ожидать, уменьшался. Эти наблюдения показывают, что многие закономерности, характерные для исследуемых процессов, в основном аналогичны соответствующим зависимостям для сонолюминесценции [1]. Экспериментальные ре-

зультаты можно объяснить тем, что при повышении температуры повышается давление насыщенного пара в кавитационном пузырьке, и пробивной потенциал пузырька возрастает. Повышение давления подпора также уменьшает разность давлений, обеспечивающую эффективность гидродинамической кавитации.

Электрические импульсы возникают уже при сравнительно небольших скоростях течения жидкости, при которых заведомо отсутствует ГЛ. По мере увеличения расхода масла амплитуда и частота сигнала возрастают. Согласно полученным нами осциллограммам, электрический сигнал является высокочастотным, он не может быть синхронизирован, и отдельные пики могут достигать 1000 мВ и даже более. Контрольные эксперименты показали, что при остановке потока жидкости при постоянном давлении ~1 МПа потенциал сразу уменьшался до нуля. Спектр частот электродинамических процессов, вызванных движением жидкости через малое отверстие, имеет нижнюю границу частот на уровне 3 кГц с размахом сигнала (удвоенной амплитудой) от 10 до 1000 мВ.

Как объяснить наблюдаемое излучение света и возникновение электрических импульсов? Свечение наблюдалось в области максимальной скорости потока, и, следовательно, пониженного давления, но не в области, куда перемещаются и где сжимаются (или даже “схлопываются”) кавитационные пузырьки (рис. 2). Поэтому невозможно объяснить полученные экспериментальные результаты в рамках тепловой теории кавитации [9] или каких-либо ее модификаций. Электрический потенциал образуется при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие, он возникает при сравнительно небольших скоростях течения жидкости, при которых заведомо отсутствует ГЛ.

Так как наблюдаемые эффекты не связаны с возможными термическими процессами, обусловленными гидродинамической кавитацией, для объяснения всего объема наблюдаемых экспериментальных фактов необходимо привлечь иные представления, связанные, по нашему мнению, со значительной ролью электрокинетических явлений [1, 10]. При движении жидкости с большой скоростью через впускную камеру перед входным сечением проходного отверстия дросселирующего устройства в соответствии с уравнением Бернулли происходит локальное понижение давления, осуществляется отрыв потока [11] от входной кромки проходного отверстия, и под некоторым углом к проходному отверстию возникает поверхность раздела и так называемая присоединенная кавитация. На внутренней поверхности проходного отверстия в жидкости образуется

двойной электрический слой вследствие двух эффектов: ориентационного и примесного.

При ориентационном механизме молекулы, имеющие ненулевой дипольный момент, располагаются на поверхности раздела фаз преимущественно одним концом в сторону жидкой фазы. Примесный механизм обусловлен тем, что некоторые ионы примеси адсорбируются преимущественно непосредственно вблизи поверхности раздела. Примеси образуют ионы, активно участвующие в дальнейших процессах. Твердая поверхность раздела имеет потенциал, равный термодинамическому. У поверхности раздела твердого тела с жидкостью можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного слоя толщиной d (порядка нескольких диаметров молекулы жидкости) и более удаленную диффузную часть, где адсорбционными силами можно пренебречь, и ионы могут свободно перемещаться в жидкости [1]. Можно отметить, что образование двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз является общим свойством жидкостей.

Под действием потоков жидкости в движение относительно поверхности раздела фаз вовлекается не весь двойной ионный слой, а лишь некоторая его небольшая часть с координатой $x > x_c$, причем $x_c \gg d_0$ (здесь x_c – граница скольжения, d_0 – кинетический диаметр молекулы жидкости). При $x < x_c$ заряды могут перемещаться только вместе с поверхностным слоем; именно они образуют на поверхности раздела жидкости с твердым телом после “смыывания” диффузного слоя нескомпенсированный электрический заряд. Потенциал в жидкости на расстоянии x_c от поверхности обычно называется электрокинетическим (дзета-потенциалом ζ) [1]. Величина ζ мало зависит от материала твердой фазы, но очень сильно зависит от свойств жидкости. Например, для дистиллированной воды $\zeta = 50$ мВ. Однако для минерального масла ζ может достигать сотен вольт. Согласно данным [5], при перекачке керосина с помощью ламинарного дросселя величина напряжения на поверхности твердого тела относительно земли может достигать 10^6 В. Однако эта нереалистичная величина не подтверждается нашими экспериментами. Согласно полученным нами осциллограммам, электрический сигнал в жидкости является высокочастотным, он не может быть синхронизирован, и отдельные пики могут достигать 1000 мВ и даже больше. Еще до момента наступления кавитации были зарегистрированы электрические импульсы небольшой амплитуды. Дальнейшее повышение давления сопровождалось увеличением амплитуды электрических им-

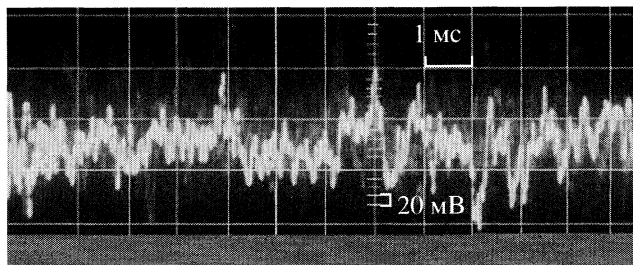


Рис. 3. Осциллограммы электрических импульсов, возникающих при течении минерального масла в тонком канале при 4.8 МПа.

пульсов и повышением частоты (рис. 3). Спектр частот электродинамических процессов имеет нижнюю границу на уровне 3 кГц с размахом сигнала (удвоенной амплитудой) до сотен мВ.

С учетом того, что на внутренней поверхности проходного отверстия образуется большое количество мелких кавитационных пузырьков, которые достаточно прочно связаны с твердой поверхностью, электрический пробой в наших экспериментах должен осуществляться именно внутри этих кавитационных пузырьков малого размера, прочность которых при электрическом пробое значительно меньше, чем прочность на пробой однородной жидкости.

Таким образом, удалось объяснить основные экспериментальные факты, обнаруженные в настоящей работе:

- возникновение сине-фиолетового свечения, локализованного в очень узкой (~0.15 мм) тороидальной области потока, достаточно удаленной от области возможного их “схлопывания”, и находящейся на входе в проходное сечение, где образуются кавитационные пузырьки;
- вспышечный характер возникающего светового излучения;
- возникновение высокочастотных, случайных несинхронизированных электрических импульсов в жидкости относительно земли, которые возникают раньше эмиссии света и, в общем, независимы от нее;
- гистерезис в процессе излучения ГЛ;
- уменьшение потока ГЛ по мере повышения температуры до 30–35°C;
- уменьшение потока ГЛ при повышении давления в приемной камере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Sonoluminescence. L.: Gordon & Breach, 1995. 543 p.

2. Константинов В.А. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 14. С. 259.
3. Peterson F.B., Anderson T.P. // Phys. Fluids. 1967. V. 10. P. 4.
4. Демин С.А., Вербанов В.С., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3357.
5. Gaitan D.F., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A. // J. Acoust Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
6. Колдамасов А.И. // Матер. 4 Российской конф. по холодной трансмутации ядер. Дагомыс, Сочи, 1996. М., 1997. С. 225.
7. Пильгунов В.Н., Ефремова К.Д. // Докл. 6 Всеросс. совещания “Инженерно-физические проблемы новой техники”. М.: МГТУ им. Баумана, 2001.
8. Андреев А.П., Баранов Д.С., Молодов А.К. и др. // Матер. 8 Росс. конф. по холодной трансмутации ядер. Дагомыс, Сочи, 2001.
9. Neppiras E.A., Noltingk B.E. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 74.
10. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.68

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПРИЧИНА РАССЛОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ДЕТОНАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА

© 2009 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, Менделеево

Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,

Черноголовка Московской области

E-mail: batsanov@gol.ru

Поступила в редакцию 12.08.2008 г.

Показано, что образование алмазных кластеров, содержащих $\sim 10^4$ атомов, в результате детонации взрывчатых веществ невозможно, если детонационное облако однородно по составу. Установлено, что поскольку объемы и сжимаемость молекулярных смесей превышают аддитивные значения, при высоких давлениях детонационное облако расслаивается на области с разным содержанием компонентов, что создает возможность формирования алмазных кластеров в зоне повышенной концентрации углерода.

Как установлено экспериментально [1, 2], при детонации ряда взрывчатых веществ (ВВ) развиваются давления и температуры, при которых выделяющийся углерод существует в алмазной фазе и образует кластеры, содержащие $\sim 10^4$ атомов. Свойства и структура детонационных алмазов интенсивно изучаются, найдены области их практического применения и даже организовано промышленное производство, однако механизм образования алмазных кластеров не ясен.

Дело в том, что в продуктах детонации типичных ВВ, кроме углерода, присутствуют молекулы H_2O , N_2 , CO , CO_2 , и в меньшей степени H_2 , O_2 , NO , NO_2 и NH_3 . При высоких давлениях и температурах продукты детонации химически активны, о чем свидетельствует содержание в алмазных кластерах 0.6–1.5% водорода, 1.0–4.5% азота и от 4 до 10% кислорода [3]. Следовательно, вероятность столкновения (соединения) углерода с другим атомом С в гомогенном детонационном облаке, содержащем, по крайней мере, 5 частиц разного сорта, равна $1/5$, вероятность присоединения следующего атома углерода $1/25$ и т.д. Поэтому вероятность образования алмазного кластера даже из 10 атомов составляет $1/5^9$, т.е. практически равна нулю.

Весьма существенно, что размер кластера алмаза не зависит от массы используемого ВВ, т.е. от времени действия высокого динамического давления, как было установлено при повышении массы заряда в 5 раз [4], а потом и при ее увеличении от 0.2 до 140 кг [5]. Это можно было бы объяснить тем, что образование алмазного кластера заканчивается в зоне химической реакции, время которой не зависит от массы заряда. Однако изу-

чение процесса формирования кластера в режиме реального времени просвечиванием детонационного облака синхротронной рентгеновской радиацией показало, что рост кристалла происходит в течение более двух микросекунд [6]. Следовательно, процесс роста продолжается вне зоны химической реакции и, значит, его ограничение регулируется каким-то другим механизмом.

В настоящей работе мы предполагаем, что детонационное облако неоднородно, в нем существуют зоны с повышенным содержанием углерода, где происходят возникновение и рост алмазных кластеров. Предположения о неоднородности детонационного облака делались неоднократно [7–9], но до сих пор этот факт не связывался с ограничением роста кристаллов детонационного алмаза. Вместе с тем резкое увеличение размера алмазных кластеров при детонации $C_6N_6O_6$ (бензотриоксофураксана, БТФ) [10], где в продуктах нет молекул воды, указывает на важную роль вероятностного фактора. Заметим, что сами авторы [10] считают увеличение размеров детонационного алмаза результатом его кристаллизации из жидкой фазы вследствие более высокой температуры детонации в данном случае, но с этим нельзя согласиться, так как по термохимическим характеристикам БТФ близок к гексогену, но разнообразия продуктов детонации в нем меньше.

Термодинамическая причина расслоения молекулярных смесей

Возможность расслоения жидких фаз предсказана много лет назад Ван-дер-Ваальсом [11], позднее экспериментально подтверждена Кричевским и Большаковым [12] на примере смеси N_2-NH_3 , а

Таблица 1. Скорость звука (м/с) в смесях газообразных молекул при $p = 1$ атм, $T = 90$ К (20.3 К для H_2 -He, x_1 – концентрация первого компонента, об. %)

x_1	u_{exp}	u_{add}	x_1	u_{exp}	u_{add}	x_1	u_{exp}	u_{add}	x_1	u_{exp}	u_{add}
Ar + H ₂			N ₂ + H ₂			O ₂ + H ₂			CO + H ₂		
85.6	189.7	190.9	91.3	205.5	203.3	81.2	200.2	201.2	71.2	229.6	230.5
54.6	232.0	233.5	74.6	224.5	225.3	71.5	214.7	215.4	46.3	282.1	283.4
36.1	278.5	279.3	42.8	291.7	293.8	50.8	253.2	254.8	29.7	342.7	344.3
19.5	358.5	359.4	21.2	392.1	394.1	28.4	329.1	331.2	17.3	423.3	424.7
Ar + He			N ₂ + He			O ₂ + He			H ₂ + He		
87.3	187.9	189.0	90.4	203.4	203.8	89.1	191.8	192.0	78.6	341.1	341.1
61.4	218.7	219.9	85.9	210.4	209.1	64.3	223.8	225.0	60.8	317.7	318.6
43.6	251.8	252.9	62.7	240.9	242.3	41.7	269.8	271.9	41.4	297.6	298.6
21.4	326.9	327.7	42.8	281.9	284.8	22.6	338.3	340.8	19.4	279.2	279.8

потом еще на 60 различных конденсированных газовых смесей (см. [13]). Согласно принципу Ле Шателье, расслоение молекулярных смесей под давлением произойдет в том случае, если объем или сжимаемость смеси будут больше, чем сумма характеристик их компонентов. Измерения плотности (ρ) и скорости звука (u) в жидких смесях органических соединений показали, что объем ($v = 1/\rho$) и сжимаемость ($\sigma = 1/\rho u^2$) действительно превышают аддитивные значения [14, 15]. Экспериментальная скорость звука в газообразной молекулярной смеси также меньше аддитивного значения, вычисленного по уравнению

$$\left(\frac{v_{12}}{u_{12}}\right)^2 = x\left(\frac{v_1}{u_1}\right)^2 + (1-x)\left(\frac{v_2}{u_2}\right)^2, \quad (1)$$

где v – удельные объемы, x – массовые доли и u – скорости звука. В табл. 1 приведены экспериментальные и аддитивные значения u_{12} , вычисленные с использованием следующих скоростей звука: He 559.5 м/с, Ar 178.0, H₂ 773.0, O₂ 181.0, N₂ 193.8, CO 193.7 м/с (при 90 К), He 265.9 и H₂ 375.5 м/с (при 20.3 К) [16].

Поскольку в гетерогенных ван-дер-ваальсовых (ВДВ) молекулах межатомное расстояние всегда больше, а энергия связи меньше аддитивных значений [17]:

$$D(A \cdot B) > (1/2)[D(A \cdot A) + D(B \cdot B)], \quad (2)$$

$$E_{\text{vdw}}(A \cdot B) < (1/2)[E(A \cdot A) + E(B \cdot B)], \quad (3)$$

из формулы Лондона для дисперсионного взаимодействия

$$E_{\text{vdw}} = \frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{D_{AB}^6} \quad (4)$$

следует, что

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB}^{\text{vdw}} &= \frac{1}{2}(E_{AA}^{\text{vdw}} + E_{BB}^{\text{vdw}}) - E_{AB}^{\text{vdw}} = \\ &= \frac{3}{8} \left[I_A \left(\frac{\alpha_A^2}{D_A^6} \right) + I_B \left(\frac{\alpha_B^2}{D_B^6} \right) - 4 \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \left(\frac{\alpha_A \alpha_B}{D_{AB}^6} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку ВДВ-молекулы имеют близкие значения потенциалов ионизации и межмолекулярных контактов, то

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB}^{\text{vdw}} &\approx \frac{3}{8} \frac{1}{D^6} (\alpha_A^2 + \alpha_B^2 - 2\alpha_A \alpha_B) = \\ &= c(\alpha_A - \alpha_B)^2 > 0, \end{aligned} \quad (6)$$

что объясняет экспериментально установленные для газообразных молекул соотношения (2) и (3). Для жидких смесей экспериментальные электронные поляризуемости также меньше аддитивных значений, следовательно, согласно уравнению (4), понижение энергии при смешении молекул должно быть еще более значительным.

В случае газов мольная энтальпия

$$H = M u^2 / (\gamma - 1), \quad (7)$$

где M – молекулярная масса и γ – коэффициент Пуассона (c_p/c_v), откуда теплота смешения газообразных молекул А и В

$$\Delta H_{A+B} = \frac{M_{AB}}{\gamma_{AB} - 1} (u_{\text{exp}}^2 - u_{\text{add}}^2) < 0, \quad (8)$$

так как $u_{\text{exp}} < u_{\text{add}}$. Вычислив γ_{AB} как среднее значение из коэффициентов Пуассона: 1.666 для He и Ar, 1.408 для H₂, 1.396 для O₂ и 1.402 для N₂, получаем для ΔH_{A+B} значения, приведенные в табл. 2. Предельным случаем смешения молекул А и В является образование гетерогенной молекулы А · В, поэтому значения ΔH_{A+B} для эквимолекулярных

Таблица 2. Энергии связи (Дж/моль) ВДВ-комплексов и энтальпии смешения газов

A · A	$E_{A \cdot A}$	A · B	$E_{A \cdot B}$	$\Delta E_{A \cdot B}$	ΔH_{A+B}
He · He	88.5	He · O ₂	232	632	81.4
Ar · Ar	1186	He · N ₂	207	405	69.9
H ₂ · H ₂	289.4	O ₂ · H ₂	569	395	69.0
O ₂ · O ₂	1639	He · Ar	250	387	35.1
N ₂ · N ₂	1136	Ar · H ₂	611	127	48.9
		He · H ₂	128	61	6.85

смесей можно сопоставить с разностью экспериментальных энергий связи (E) димерных молекул

$$\Delta E_{A \cdot B} = (1/2)(E_{A \cdot A} + E_{B \cdot B}) - E_{A \cdot B} \quad (9)$$

В табл. 2 приведены энергии связей в гомогенных и гетерогенных ВДВ-комплексах из [19, 20] и вычисленные по уравнению (9) значения $\Delta E_{A \cdot B}$, которые, как можно видеть, коррелируют с величинами ΔH_{A+B} .

Таким образом, приведенные экспериментальные данные и теоретические соображения дают термодинамическое обоснование расслоению молекулярных смесей под высоким давлением. В случае детонационного облака это ведет к образованию зон, обогащенных углеродом, где и формируются алмазные кластеры с большим числом атомов. Если уменьшать число продуктов детонации химическим или физическим методами, то можно усилить расслоение детонационного облака и создать условия для роста более крупных кристаллов алмаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Greiner N.R., Phillips D.S., Johnson J.D., Volk F. // *Nature*. 1988. V.333. No 6172. P. 440.
- Лямкин А.Л., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611.
- Верещагин А.Л., Сакович Г.В., Петрова Л.А. и др. // Там же. 1990. Т. 315. № 1. С. 104.
- Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. // *Физика горения и взрыва*. 1989. Т. 25. № 3. С. 117.
- Выскубенко Б.А., Даниленко В.В., Лин Э.Э. и др. // Там же. 1992. Т. 28. № 2. С. 108.
- Алешаев А.Н., Зубков П.И., Кулипанов Г.Н. и др. // Там же. 2001. Т.37. № 5. С. 104.
- Ree F.H. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 5845.
- Мальков И.Ю. // *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30. № 5. С. 155.
- Куперштох А.Л., Ершов А.П., Медведев Д.А. // Там же. 1998. Т. 34. № 4. С. 102.
- Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др. // Там же. 1993. Т. 29. № 4. С. 131.
- Van der Waals J.D. *Die Contiunität des gasformigen und flüssigen Zustandes*, Leipzig, 1900.
- Кричевский И.Р., Большаков П.Е. // *Журн. физ. химии*. 1941. Т. 15. № 2. С. 184.
- Циклис Д.С. // Там же. 1976. Т. 50. С. 825
- Mutalik V., Manjeshwar L.S., Sairam M., Aminabhavi T.M. // *J. Chem. Thermodyn.* 2006. V. 38. № 8. P. 1062.
- Baragi J.G., Aralaguppi M.I. // *Ibid*. 2006. V. 38. № 12. P. 1717.
- Бацанов С.С. // Докл. АН 1996. Т. 349. № 3. С. 340
- Batsanov S.S. // *J. Chem. Soc. Dalton*. 1998. P. 1541.
- Van Itterbeek A., van Doninck W. // *Proc. Phys. Soc.* 1946. V. 58. P. 615; 1949. V. B62. № 1. P. 62.
- Cambi R., Cappeletti D., Lorenz V. et al. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 3. P. 1852.
- Batsanov S.S. *Experimental Foundations of Structural Chemistry*, Moscow University Press, 2008.

УДК 541.491.8:532.73:546.171.11.391.471.56

СОВМЕСТНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА В АММИАЧНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким, Ю. И. Якунин

Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета
им. Р.Е. Алексеева

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Поступила в редакцию 10.10.2008 г.

Совместную растворимость оксидов меди и цинка изучали в аммиачно-аммонийно-хлоридных растворах с массовой долей аммиака 2, 5, 10, 15, 20, 25% и массовой концентрацией хлорида аммония 43.8, 110, 150, 180 г/л (в пересчете на хлорид-ион), при температурах 293.15; 303.15; 313.15; 323.15 К. Показано, что в системах наступает равновесие эвтонического типа и взаимовысаливание комплексных ионов.

Известно, что введение аммонийной соли в раствор аммиачной воды значительно повышает растворимость оксидов тяжелых цветных металлов (ТЦМ) [1, 2], при этом в результате химического растворения расходуются реагенты, взятые в исходных количествах, и наблюдается установление равновесия между раствором комплексного соединения и твердой фазой, которой является растворяемый оксид. Присутствие в растворе двух комплексообразователей, что свойственно выщелачиванию оксидов ТЦМ из твердых отходов, первичных и вторичных руд, и образование двух комплексных соединений с одноименным анионом во внешней сфере оказывает взаимное влияние на растворимость оксидов. Исследования совместной растворимости оксидов меди и цинка позволяют не только определить движущую силу процесса выщелачивания, но и условия селективного извлечения металлов из сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аммиачную воду марки “ч”, хлорид аммония и оксиды цинка и меди марки “хч”, метод исследования изотермический, установление равновесия определяли по появлению не исчезающей опалесценции в проходящем свете. Исходными точками служили значения растворимости металлов в системах $\text{CuO-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ и $\text{ZnO-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ при указанных концентрациях аммиачной воды и хлорида аммония [3]. Равновесные растворы и твердые фазы анализировали на содержание металлов, хлорид-иона и аммиака апробированными методами, указанными в [3]. Помимо химического анализа были проведены термогравиметрический (дериватограф фирмы Паулик), рентгенофазовый (дифрактометр Дрон-3) и ИК-спектро-

скопический (спектрофотометр IR-10) анализы твердых фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость совместной растворимости оксидов цинка и меди от концентрации аммиака на примере изотермы 293.15 К для изоконцентраты хлорида аммония 150 г/л в пересчете на хлорид-ион представлена на рис. 1. Из графика видно, что кривые растворимости цинка и меди сходятся в одной точке, равновесной с двумя твердыми фазами. Данная точка является эвтонической, положение ее при постоянной концентрации хлорида аммония зависит от массовой доли аммиака, повышение которой в исходном растворе увеличивает концентрацию насыщения медью и цинком. Из графика также видно, что для изучаемой системы характерно взаимовысаливание. Характер кривых, расположение ветвей, разграничивающих области насыщенных и ненасыщенных растворов, подтверждают, что комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при совместном присутствии ведут себя аналогично солям с одноименными анионами. Точки эвтоник укладываются на линию, уравнением которой может быть зависимость концентрации цинка (z) или меди (y) от массовой доли аммиака (x) в исходном растворе, а также зависимость концентрации цинка в точке эвтоники от концентрации меди:

$$z = 6.8197x + 21.363, \quad y = 0.5684x + 0.956,$$

$$z = 12.052y + 9.458.$$

Поля кристаллизации, ограниченные ветвями растворимости, неодинаковы по площади: поле кристаллизации соединения, содержащего медь, значительно больше поля кристаллизации соединения, включающего цинк. Твердая фаза в эвто-

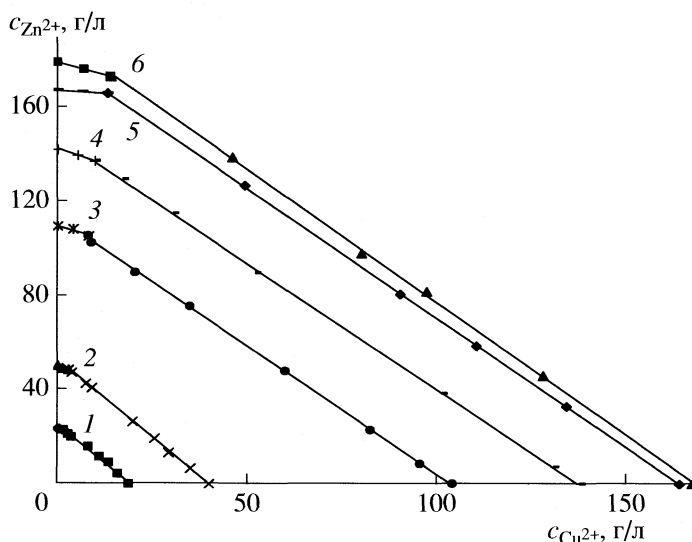


Рис. 1. Зависимости равновесной растворимости цинка от равновесной растворимости меди в аммиачно-хлоридных растворах при содержании 150 г/л NH_4Cl и 293.15 К. Содержание аммиака (мас. %): 2 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6).

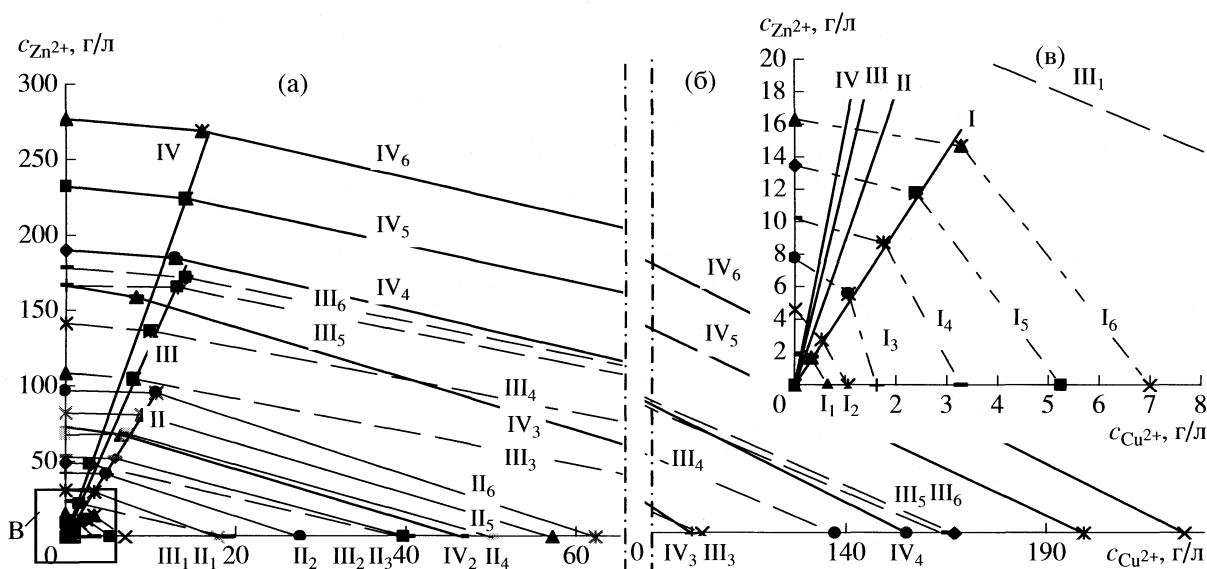


Рис. 2. Равновесная растворимость цинка и меди в аммиачно-хлоридных растворах при 293.15 К; изоконцентраты хлорид-иона, г/л: 1 – 0, II – 43.8, III – 150, IV – max; изоконцентраты аммиака, % (нижние индексы): 1 – 2, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25; а – левая часть диаграммы, б – правая часть диаграммы, в – область малых концентраций.

нической точке для раствора с массовой долей аммиака 2% содержит 5.2% ионов меди и 39.5% ионов цинка. Увеличение концентрации исходного раствора по аммиаку вызывает увеличение массовой доли цинка в твердой фазе, а, начиная с 10% аммиака, концентрация цинка в фазе остается практически постоянной 60–64%. Содержание меди в твердой фазе значительно ниже, чем цинка и не превышает 7.4%.

На рис. 2 представлена совместная растворимость оксидов меди и цинка в зависимости от кон-

центрации аммиака в исходном растворе при концентрации хлорида аммония в пересчете на хлорид-ион в исходном растворе 0, 43.8, 150 г/л и соответствующей насыщенности в монометаллическом растворе тетрааммиаката. В правой части рис. 2 в увеличенном масштабе даны результаты растворимости для изоконцентрат по аммиаку в отсутствие хлорид-иона.

Эвтонические точки, как и в случае с концентрацией хлорида аммония 150 г/л, укладываются на линии, уравнением которых является $z = ky$, где

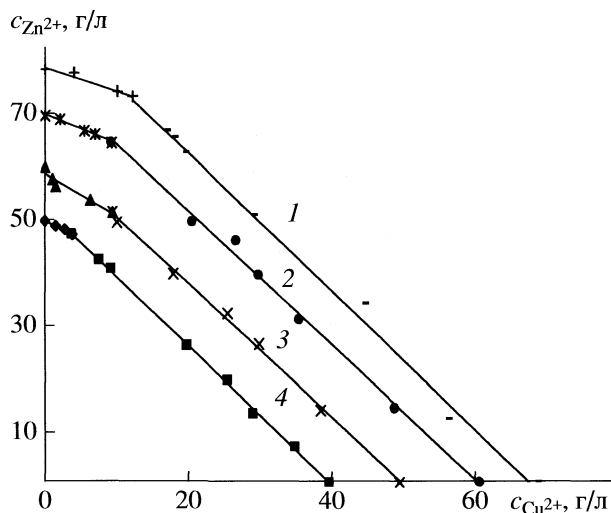


Рис. 3. Равновесная растворимость цинка и меди в аммиачно-хлоридных растворах с массовой долей аммиака 5% при температуре, К: 323.15 (1), 313.15 (2), 303.15 (3), 293.15 (4).

z – концентрация цинка, г/л; y – концентрация меди, г/л; k – коэффициент пропорциональности. В изученных пределах концентраций аммиака и хлорида аммония уравнение, охватывающее их влияние, представляется в виде $z = (k_0 - ae^{br})y$, где r – концентрация хлорида аммония, в пересчете на хлорид-ион, г/л; k_0 , a , b – коэффициенты, $k_0 = 17$; $a = 11.95$; $b = -0.0076$.

Область насыщенных растворов, равновесных с твердой фазой с полюсом оксида цинка, представлена линиями с уравнением $z = py + s$, где p и s – коэффициенты пропорциональности, которые могут быть рассчитаны из выражений: $p_1 = (5 \times 10^{-5}r + 0.0018)x - 0.0009r - 0.5444$, $s_1 = (0.0199r + 1.9352)x + 0.0876r + 10.894$, где x – концентрация аммиака, %.

Область насыщенных растворов, равновесных с твердой фазой с полюсом оксида меди, пред-

Состав эвтонических твердых фаз для растворов 150 г/л Cl^- (%)

x , %	T , К	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	NH_4^+
5	293.15	3.8	47.5	46.7	20.3
5	303.15	6.2	54.2	49.4	21.6
5	313.15	9.2	65.2	52.6	24.5
5	323.15	12.28	74.2	56.3	28.7
10	293.15	9.2	102.1	24.9	7.5
10	303.15	11.7	106.2	22.4	8.21
10	313.15	13.9	110.0	24.9	7.5
10	323.15	16.4	114.6	20.7	7.7

ставлена линиями с аналогичным уравнением, в котором коэффициенты пропорциональности p и s равны:

$$p_2 = (5 \times 10^{-5}r + 0.005)x - 0.0006r - 1.5122,$$

$$s_2 = (0.0197r + 2.409)x + 0.0903r + 12.813.$$

Изменение совместной растворимости цинка и меди при постоянной концентрации аммиака в зависимости от содержания хлорида аммония на линиях эвтоник описывается уравнениями экспонент в виде $z = he^{jy}$, где h и j – коэффициенты пропорциональности, равные:

$$h = 0.2241x + 2.251, \quad j = -0.0241x + 0.7377.$$

Таким образом, с помощью приведенных уравнений может быть описана вся область растворимости в изученных пределах при постоянной температуре.

В зависимости от температуры совместная растворимость оксидов цинка и меди показана изотермами 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 К изоконцентрат 150 г/л хлорид-иона и 5% аммиака на рис. 3, из которых следует, что увеличение температуры повышает совместную растворимость оксидов меди и цинка, причем во всех исследованных растворах аммиака и хлорида аммония. В [3, 4] установлено, что с увеличением температуры снижается теоретическая растворимость аммиаков ТЦМ, вследствие уменьшения растворимости их гидроксидов (L_p), увеличения константы нестойкости аммиачного комплекса (K_n), констант гидролиза ($K_{гидр}$) при увеличении диссоциации гидрата аммиака (K_d)

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} = \frac{L_p K_d^4}{K_n K_{гидр}^2} [NH_3 \cdot H_2O]^2 \cdot [NH_4^+]^2.$$

Экспериментальные результаты изучения растворимости аммиаков цинка и меди в зависимости от температуры отдельно и при совместном присутствии выявили, что влияние физического растворения, положительно зависящего от температуры, оказывается преобладающим перед химическим растворением, имеющим отрицательный дифференциал от температуры. Фигуративные точки эвтоник изотерм укладываются на прямолинейные отрезки и описываются уравнениями для изоконцентрат с массовой долей аммиака 2, 5, 10, 15, 20 и 25% соответственно: $z_2 = 0.589T - 151.33$, $z_5 = 0.934T - 228.11$, $z_{10} = 0.413T - 19.041$, $z_{15} = 0.529T - 17.886$, $z_{20} = 0.24T + 95.044$, $z_{25} = 0.24T + 102.04$, где z – равновесная растворимость цинка, г/л; T – температура, К.

Результаты химического анализа твердых фаз на содержание цинка, меди, хлора и аммиака, представлены в таблице.

Отмечено присутствие хлорид-ионов и аммиака в твердых фазах, равновесных с эвтонически-

ми растворами, причем для растворов с массовой долей аммиака 5% твердая фаза содержит больше хлорид-ионов, чем твердая фаза 10%-ного раствора. Это характерно для всех температур от 293.15 до 323.15 К. Более чем двукратное превышение концентрации хлорид-иона свидетельствует о наличии значительного эффекта высаливания хлорида аммония в растворах с низким содержанием аммиака.

Анализ дериватограмм подтверждает наличие кристаллизационной воды в осадках для всех эвтонических комплексов и наличие аммиака. При анализе рентгенограмм эвтонических твердых фаз идентифицированы следующие соединения: $Zn(NH_3)_2Cl_2$, ZnO , $Cu(NH_3)_2Cl_2$, CuO . ИК-спектроскопический анализ характеризует твердые фазы как аминные комплексы, однако колебательные частоты и характеристические полосы конкретно для соединений аммиаков меди и цинка смещены. Проведенные химический, дериватографический, ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы позволили сделать предположение о присутствии нового соединения, ранее не установленного, отвечающего эвтонической точке и представляющего собой равномерную механическую смесь,

в которой отношение цинка к меди равно 1.5 : 1. В соответствии с этим вероятной представляется формула нового соединения: $Zn_3Cu_2(NH_3)_8Cl_2$. Соединение характеризуется как достаточно прочное, так как удаление аммиака наблюдается при температуре от 453.15 до 493.15 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бьеррум Я.С.* Образование аминов металлов в водном растворе / Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Химия, 1961. 185 с.
2. *Швецова П.А.* // Очистка и анализ неорганических материалов. Новосибирск: Наука, 1971. С. 179.
3. Равновесная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах / Под ред. А.А. Перетрутова, С.И. Горюнова, М.Н. Чубенко, Е.В. Лещук, С.Ю. Погодиной // Нижегород. гос. тех. университет, Дзержинский филиал, 1998, 7 с. – Библиогр. 5 назв., 2 рис. Рус. Деп. ВИНТИ 21.12.98. № 3797-В98
4. *Перетрутов А.А., Чубенко М.Н.* Растворимость оксидов меди и цинка в насыщенных хлоридом аммония аммиачных растворах. Естественные и технические науки. Неорганическая химия, № 2 (34), М.: Компания Спутник+, 2008. С. 59–61.

УДК 534.22.2

О НЕКОТОРЫХ ОШИБОЧНЫХ ГИПОТЕЗАХ В КИНЕТИКЕ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2009 г. Н. М. Рубцов

Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,
Московская область, Черноголовка

E-mail: nmrubtss@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

Показано что в работах Александрова и соавт., посвященных некоторым вопросам цепного горения, содержатся утверждения, противоречащие экспериментальным данным и современным представлениям науки о горении, базирующимся на классических работах Семенова и Хиншельвуда.

Рассмотрим некоторые из утверждений авторов [1, 2].

Об экспериментальной методике

Основная гипотеза автора работы [2] заключается в предположении об образовании некоего ингибитора в реакции атомарного водорода с вакуумной смазкой на экспериментальных установках. Из этой гипотезы следует, что все эксперименты по окислению водорода при низких давлениях, описанные в классических работах Н.Н. Семенова [3, 4], проведены в присутствии этого ингибитора, влияние которого, однако, не учитывается. Соответственно основные положения теории разветленно-цепных процессов недостоверны [1, 2]. Между тем, эта гипотеза авторов [1, 2] противоречит всем экспериментальным данным по изучению процессов цепного горения. Очевидно, что если бы в этих экспериментах из вакуумной смазки в реактор попадала бы какая-то примесь и влияла на цепную реакцию, то подавляющая часть характерных закономерностей радикально-цепных реакций при низких давлениях не имела бы места, поскольку обнаруживалась бы зависимость от материала и типа вакуумной смазки, т.е. не было бы количественного согласия экспериментальных данных по кинетике окисления водорода с расчетами Н.Н. Семенова даже при давлении ≈ 10 Па [3–5], а также согласия величин коэффициентов гетерогенной гибели атомов Н и О, определенных из величин p_1 (нижнего предела самовоспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$) и принципиально другими методами [6], в том числе, методом ЭПР [7].

Авторы [1] течение 25 лет (со времени выхода работ [8, 9]) не приводят никаких доказательств того, что при соблюдении необходимой процедуры работы с вакуумной системой из паров вакуумной смазки выделяется вещество, в некоторых

случаях ингибирующее, а в других случаях промотирующее горение (см. ниже). Однозначное доказательство отсутствия искажающего действия смазки при корректном эксперименте было приведено в работе [10], в которой было показано, что результаты измерений на установках с разного типа вакуумными смазками находятся в количественном согласии с данными, полученными на установках с металлическими вентилями без смазки.

Необоснованное утверждение авторов [1, 2, 11] об искажающем действии смазки при нормальной откачке установки относится в первую очередь к классическим работам [3, 4], и вместе с тем, противоречит их утверждениям о действии этих паров на нижний предел самовоспламенения p_1 смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. В то время как в [2, 11] авторы демонстрируют уменьшение p_1 при удалении паров смазки из реактора, в [1] представлены кинетические кривые, из которых следует, что при удалении паров смазки из реактора величина p_1 , наоборот, повышается, причем более чем в 5 раз. Использование предложенной в [2] модели реактора “с пятном”, на котором, по мнению авторов [2], должен происходить эффективный гетерогенный обрыв, противоречит результатам экспериментов, поскольку как в опытах [2, 11], так и в описанных в [1], такое “пятно” существует и в обоих случаях с очевидностью должно было приводить к повышению p_1 .

Об ошибочности методики эксперимента работ [1, 2, 11] свидетельствует также следующая. Из рис. 3а работы [2] (кривая 4) видно, что, несмотря на монотонное уменьшение числа молей смеси в ходе реакции в замкнутом реакторе при постоянной температуре, вместо падения давления происходит его рост. Очевидно, что вследствие плохой откачки установки из смазки продолжали выделяться пары растворителя, или натекал атмосферный воздух, что и повлияло на

результаты опытов. На указанные ошибки было обращено внимание и ранее [10]. Тем не менее, авторы [1], поддерживая на словах теорию Л.Н. Семенова, в очередной раз выдвигают гипотезы, коренным образом противоречащие его теории и известным экспериментальным данным. Это относится, в частности, к предлагаемому авторами [1] критерию участия разветвленных цепей в тепловом взрыве.

О критерии участия разветвленных цепей в тепловом взрыве

Приводимый без доказательства основной результат, представленный критерием (7) в [1]

$$\tau \leq 10/P$$

(τ – время задержки воспламенения или период индукции, P – общее давление), по словам авторов [1] следует из формулы Н.Н. Семенова для теплового взрыва (не учитывающей по определению разветвленно-цепной характер горения):

$$\tau \sim 1/P. \quad (1)$$

Таким образом, доказательство отсутствия разветвленных цепей при давлениях третьего предела воспламенения авторы [1] основывают на допущении об отсутствии этих цепей, что нелогично. Хорошо известно также, что наблюдаемый в экспериментах (например, [12]) период индукции воспламенения водорода на третьем пределе обратно пропорционален не абсолютному давлению, а разности абсолютного давления и давления на третьем пределе: $P - p_3$, в хорошем согласии с теорией разветвленно-цепного воспламенения. При снижении P и приближении к p_3 величина τ стремится к бесконечности, т.е. выражение (7), приводимое в [1] в качестве критерия воспламенения водорода, находится в явном противоречии с экспериментом.

О природе третьего предела в реакции окисления водорода

Ключевое утверждение авторов [1] о том, что третий предел является тепловым, основано на неправильном выражении (7). При этом они апеллируют к теории Н.Н. Семенова и С.Н. Хиншельвуда ([1]б стр. 47). Однако в работе С.Н. Хиншельвуда [13] указано на разветвленно-цепную природу третьего предела самовоспламенения водород-кислородных смесей. Таким образом, свои ошибочные утверждения авторы [1] по существу приписывают С.Н. Хиншельвуду. В работе [14] показана чувствительность результатов расчета p_3 к константе скорости реакции $H + O_2 \rightarrow O + OH$, что свидетельствует о разветвленных цепях.

Об ингибировании распространения пламени при атмосферном давлении

“Непонятное действие ингибитора на третьем пределе на разветвленные цепи [15–17], где их нет, можно предположительно отнести к процессам на поверхности реактора” ([1], стр. 48). Между тем, поскольку процесс цепной, то действие ингибитора понятно: он создает дополнительный обрыв цепей. При этом третий предел относится к самовоспламенению смеси, равномерно прогретой до температуры свыше 800°C , что никак не сопоставимо с процессом распространения пламени в смеси, находящейся изначально при комнатной температуре, рассмотренным в [14–16]. Кроме того, в условиях опытов [16] ингибирование распространения пламени изучалось при центральном поджиге, когда сферический фронт пламени не успевает дойти до стенок реактора, и любые потери в стенку, в том числе гетерогенные реакции отсутствуют. Следовательно, влияние активной добавки на концентрационный предел распространения пламени обусловлен гибелью активных центров в газофазной реакции с ингибитором, а не на поверхности реактора, как это предполагают авторы [1]. Процитированное ошибочное утверждение относится к вопросу обеспечения взрывобезопасности. Поэтому любые меры, принятые на его основе, были бы чреваты нежелательными последствиями. Отметим также, что в работе [17] на основании исследования влияния свойств поверхности на структуру пламени смесей водорода с воздухом методом численного моделирования показано, что в отсутствие объемного разветвления цепей реакция гетерогенного зарождения не обеспечивает распространения пламени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 5. С. 44.
2. Александров Е.Н. // Там же. 2006. Т. 42. № 2. С. 10.
3. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР. 1958. 586 с.
4. Кармилова Л.В., Налбандян А.Б., Семенов Н.Н. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1193.
5. Иванов О.А., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 3. С. 337.
6. Григорян Ф.А., Филиппов С.Б., Азатян В.В. // Там же. 1972. Т. 13. № 6. С. 1389.
7. Westenberg A.A. // Progr. React. Kinet. 1973. V. 7. P. 23.
8. Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Дубровина И.В., Козлов С.Н. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 2444.
9. Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Дубровина И.В., Козлов С.Н. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 765.

10. Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзоценидзе З.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 3151.
11. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Кузнецов Н.М. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 2. С. 32.
12. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л: Изд-во АН СССР, 1948. 178 с.
13. Willbourn A.H., Phil D., Hinshelwood C.N. // Proc. Roy. Soc. A. Math. and Phys. Sci., 1946. V. 185. № 1003. P. 353.
14. Brokaw R.S. Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, NASA Reports, Washington, D.C., Dec. 1964. 15 p.
15. Park Y.K. and Vlachos D.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 735.
16. Азатян В.В., Болодьян И.А., Навцеля В.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 1036.
17. Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S., Tsvetkov G.I. Chernysh V.I. // Mendeleev Comm. 2008. V. 18. P. 220.

Сдано в набор 16.02.2009 г.

Подписано к печати 29.05.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.4 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 253 экз.

Зак. 441

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