

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 11

Ноябрь 2010



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 84 № 11 2010 Ноябрь

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

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

*Главный редактор*  
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,  
Г.Ф. Воронин, В.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. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

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

**Москва**  
Издательство “Наука”

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 11, 2010

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамика водных растворов L-пролина при 273–323 К  
*В. П. Королев, О. А. Антонова, Н. Л. Смирнова* 2005
- Полиассоциативная модель расплава и  $p$ - $T$ - $x$ -равновесия в системе Zn–Cd–Te  
*П. П. Москвин* 2010
- Калориметрическое определение энтальпии образования природного пироморфита  
*М. Р. Бисенгалиева, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Л. В. Мельчакова* 2016
- Спектрофотометрическое исследование равновесия  $\text{Eu}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{EuOH}^+ + \text{H}^+$   
в пламенах с присадками европия  
*В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева* 2019
- Низкотемпературная теплоемкость и стандартная энтропия  $\text{PdO}(\text{кр.})$   
*Н. Н. Смирнова, Т. А. Быкова, Н. А. Полотнянко, Н. Д. Шикина, И. Л. Ходаковский* 2030
- Термохимическое исследование процессов комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$   
с L-глутамином в водном растворе  
*Г. Г. Горболетова, С. Н. Гридчин, А. А. Луценко* 2036
- Энтальпийные характеристики растворения аминокислот  
и алифатических дипептидов в водных растворах KCl  
*В. Г. Баделин, И. Н. Межевой, Е. Ю. Тюнина* 2042
- Термодинамика сольватации каликс[4]аренов в  $n$ -гексане  
*О. В. Суров, М. И. Воронова, Н. Ж. Мамардашвили, А. Г. Захаров* 2048
- Химический потенциал и активность компонентов бинарных растворов  
в изобарически-изотермическом ансамбле  
*В. М. Сысоев, С. Г. Шпырко* 2054
- Термодинамические свойства водно-спиртовых растворов хлорида натрия.  
Система  $\text{H}_2\text{O}-2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$   
*Е. С. Веряева, Н. М. Константинова, М. Н. Мамонтов, И. А. Успенская* 2058
- Взаимосвязь термодинамических характеристик полиморфных кристаллов  
*Я. О. Шабловский* 2067
- Термодинамический анализ процессов получения борсодержащих пленок  
с использованием N-триметилборазина и водорода  
*А. А. Титов, А. Н. Голубенко, М. Л. Косинова, Ф. А. Кузнецов* 2073

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Роль кислотных и основных центров в активности биомиметических  
катализаторов каталазной, пероксидазной и монооксидазной реакций  
*А. М. Магеррамов, И. Т. Нагиева* 2078
- Особенности каталитической гидрогенизации фенилгидроксиламина  
в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле  
*М. А. Буданов, О. В. Лефедова, М. В. Улитин, Нгуен Тху Тху Ха* 2085
- Активация молекулярного кислорода в трифторуксусной кислоте  
*М. В. Вишнецкая, А. В. Васин, В. Н. Солкан, Г. М. Жидомиров, М. Я. Мельников* 2089
- Дегидрирование циклогексана на медноплатиновом катализаторе  
*Н. А. Галимова, З. В. Пеху, А. В. Наумкин, И. О. Волков,  
Т. В. Ягодковская, Е. А. Платонов, В. Д. Ягодковский* 2093

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Константы ассоциации и теплоты образования гетероассоциатов анионов сульфоталеиновых красителей

*С. А. Шаповалов*

2098

---

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Возможный критерий сбалансированности базисных наборов в квантово-химических расчетах

*А. И. Ермаков, И. В. Юрова*

2106

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Особенности триплет-триплетного переноса энергии в пленках Ленгмюра–Блоджетт

*А. К. Аймуханов, Н. Х. Ибраев, Е. В. Селиверстова*

2115

Малые кластеры Al на поверхности Cu(111): атомная релаксация и колебательные свойства

*Г. Г. Русина, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков*

2119

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, промотированного катионами марганца

*Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, Ю. Л. Михлин, А. М. Жижаев, П. Н. Кузнецов*

2125

Природа лиофобизирующего покрытия и адсорбция органических молекул и воды на модифицированных кремнеземах

*Н. К. Шоня, Т. М. Рощина, А. Б. Никольская, О. Я. Таякина, О. П. Ткаченко, Л. М. Кустов, А. Ю. Фадеев*

2131

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Селективность и термодинамика растворения структурных изомеров в стационарных фазах на основе нематических 4-этилокси-4'-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)азо- и азоксибензолов

*С. А. Кувшинова, Д. С. Фокин, К. М. Литов, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман*

2143

Новые варианты круговой тонкослойной хроматографии на пластинках с закрытым адсорбционным слоем

*В. Г. Березкин, А. В. Чаусов*

2149

Двухтемпературное концентрирование растворов щелочей на фенолформальдегидных сорбентах

*Л. А. Шелковникова, О. Т. Гавлина, В. А. Иванов*

2155

---

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Обратимая изомеризация хромогенных димеров и природа цветности азулена

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

2161

Спектрально-люминесцентные свойства олиготиофенсилановых дендритных макромолекул

*Н. М. Сурин, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносков, С. А. Пономаренко, А. М. Музафаров*

2168

---

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Механизм димеризации ферментов при адсорбции на силикатных адсорбентах на примере лизоцима и  $\beta$ -галактозидазы

*Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко, Р. А. Овсянников, Л. Ф. Атякшева, Е. Е. Князева, И. И. Иванова*

2175

---



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Равновесные флуктуации в теории поверхностных процессов на микрочастицах <i>Ю. К. Товбин</i>	2182
Стандартные энтальпии образования малоновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе <i>Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, А. В. Майоров</i>	2186
Воспламенение газозвесей, содержащих природный газ и кислород <i>Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский, Г. И. Цветков, В. И. Черныш</i>	2189
Фазовое равновесие системы вода– <i>n</i> -пентан в области верхнего локуса критических точек <i>С. М. Расулов</i>	2193
Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе NaCl–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O при 50°C <i>Н. С. Кистанова, С. А. Мазунин, С. И. Фролова</i>	2197

---

---

Сдано в набор 15.02.2010 г.

Подписано к печати 27.05.2010 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 5.1 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 200 экз.

Зак. 751

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.351:544.332:544.355-128:547.495.2

ТЕРМОДИНАМИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ L-ПРОЛИНА ПРИ 273–323 К

© 2010 г. В. П. Королев, О. А. Антонова, Н. Л. Смирнова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: korolev@isuct.ru

Поступила в редакцию 17.07.2009 г.

Измерены энтальпии растворения L-пролина в воде калориметрическим методом при 283–313 К. Показано, что при исследованных температурах экспериментальная энтальпия растворения пролина в воде практически не зависит от его концентрации в интервале 0.01–0.11 моль/кг. Рассчитаны величины стандартных энтальпий растворения и стандартной теплоемкости растворения в исследуемом температурном интервале. Установлено, что величина теплоемкости растворения увеличивается в ряду: глицин, пролин, аланин. Определена парциальная молярная теплоемкость пролина в воде и сопоставлена с величинами, полученными экстраполяцией кажущихся теплоемкостей. По известным термодинамическим соотношениям определены изменения энтропии и приведенных энтальпии и энергии Гиббса в интервале температур 273–323 К. Проведено их сопоставление с данными для глицина и аланина.

Иминокислота пролин играет решающую роль в защите клетки экотермических организмов от поражений, вызываемых замерзанием и обезвоживанием (см. ссылки в [1–3]). Пролин – противоречивое и загадочное вещество. Он имеет наибольший параметр гидрофобности в ряду: глицин, L-аланин, L-пролин [4]. Однако пролин намного лучше, чем даже глицин, растворим в воде, причем его растворение в воде экзотермично в отличие от других аминокислот.

Термодинамические свойства водных растворов пролина при различных температурах мало исследованы. В работах [4–6] получены энтальпии растворения L-пролина в воде только при стандартной температуре, а в [4] измерены также теплоты разбавления его растворов. В работе [7] определены теплоты растворения пролина при 293 К при молярностях  $m < 0.04$  моль/кг и обнаружен максимум экзотермичности растворения при  $m \sim 0.015$  моль/кг.

Важной характеристикой, чувствительной к структурным изменениям в растворе, является парциальная молярная теплоемкость растворенного вещества при бесконечном разбавлении,  $\bar{C}_{p2}^{\circ}$  [8]. Величины  $\bar{C}_{p2}^{\circ}$  могут быть определены двумя способами: 1) экстраполяцией на бесконечное разведение кажущихся молярных теплоемкостей, рассчитанных из данных проточной калориметрии; 2) методом интегральных энтальпий растворения [9]. Величины  $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ , определенные первым методом, включают в себя значительные погрешности из-за трудностей в получении точных значений кажущихся теплоемкостей для разбавленных растворов и проблем с экстраполяцией из области концентрированных растворов. Метод

интегральных энтальпий растворения позволяет получить величины  $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ , с меньшими погрешностями и без громоздких экстраполяций [10].

В литературе имеются данные по парциальным молярным теплоемкостям водного L-пролина, полученные только первым методом при 298 К [11, 12], а также при 288–328 К [13]. Данные [13] показывают, что величины  $\bar{C}_{p2}^{\circ}$  довольно заметно увеличиваются с ростом температуры.

Из изложенного выше видно, что в литературе отсутствует полная термодинамическая характеристика L-пролина в воде даже при одной температуре.

Цели настоящего исследования: а) калориметрически измерить энтальпии растворения L-пролина в воде при 283–313 К и проверить наличие экстремума на зависимости энтальпий растворения от концентрации пролина при молярностях от 0.01 до 0.11 моль/кг; б) определить стандартные энтальпии растворения; в) рассчитать теплоемкости растворения; г) определить стандартные парциальные молярные теплоемкости и сравнить их с имеющимися в литературе; д) рассчитать изменения приведенной энтальпии растворения, энтропии растворения и приведенной энергии Гиббса при изменении температуры от 273 до 323 К. Сравнить полученные характеристики с данными для глицина и аланина, используя результаты, опубликованные нами ранее [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-пролин квалификации (Fluka (Analytical) > 99.5%) без дополнитель-

Таблица 1. Экспериментальные энтальпии растворения L-пролина в воде

$m$ , моль/кг	$q$ , Дж	$-\Delta H^m$ , кДж/моль	$m$ , моль/кг	$q$ , Дж	$-\Delta H^m$ , кДж/моль
283.15 К			303.15 К		
0.0165	3.55	3.55	0.0215	3.99	3.08
0.0182	4.14	3.55	0.0410	3.54	3.05
0.0220	4.87	3.55	0.0613	3.75	3.02
0.0220	4.70	3.54	0.0822	3.74	3.04
0.0396	4.86	3.54	0.1074	4.85	3.03
288.15 К			308.15 К		
0.0132	2.15	3.41	0.0186	4.96	2.90
0.0223	3.43	3.39	0.0279	4.89	2.91
0.0224	4.58	3.40	0.0423	3.34	2.92
0.0422	4.06	3.42	0.0541	4.30	2.90
0.0444	4.40	3.42	0.0612	3.33	2.91
293.15 К			313.15 К		
0.0242	4.58	3.28	0.0226	3.94	2.77
0.0455	4.48	3.29	0.0260	4.22	2.73
0.0691	4.67	3.28	0.0446	3.12	2.76
0.0911	4.41	3.28	0.0480	3.98	2.75
0.1141	4.56	3.27	0.0674	3.96	2.81
298.15 К					
0.0176	3.50	3.21			
0.0230	4.58	3.25			
0.0233	4.79	3.18			
0.0260	1.74	3.21			
0.0270	4.61	3.26			

Обозначения:  $q$  – тепловой эффект опыта.

ной очистки и воду–бидистиллят (удельная проводимость  $10^{-5}$  См/см).

Методика эксперимента подробно изложена в опубликованных работах [14–16].

Энтальпии растворения L-пролина измеряли на калориметре ампульного типа переменной температуры с изотермической оболочкой [16] и объемом реакционного сосуда 60 см<sup>3</sup>. Точность поддержания температуры составляла 0.001 К. Калибровку калориметра проводили в соответствии с рекомендациями [17]. Полученные нами результаты, опубликованные в работе [16], хорошо согласуются с рекомендованными значениями, приведенными в скобках (кДж/моль): KCl  $\Delta_r H^m$  ( $m$  0.111) =  $17.61 \pm 0.02$  ( $17.58 \pm 0.02$  [17]) и 1-PrOH  $\Delta_r H^o$  =  $-10.18 \pm 0.03$  ( $-10.16 \pm 0.02$  [17]).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные энтальпии растворения L-пролина в воде при различных температурах приведены в табл. 1. Измерения проводили при мо-

ляльностях  $m$  от 0.01 до 0.11 моль L-пролина на 1 кг воды. Видно, что теплоты растворения не зависят от концентрации. В работе [7] определены теплоты растворения пролина при 293 К для  $m < 0.04$  моль/кг. В очень разбавленной области  $m < 0.008$  моль/кг теплота растворения равна  $-2.85$  кДж/моль и не зависит от концентрации [7]. В интервале моляльностей 0.008–0.015 моль/кг имеет место резкое (почти двукратное) увеличение экзотермичности растворения. Далее экзотермичность уменьшается, так что при  $m = 0.04$  моль/кг  $\Delta_r H^m = -1.7$  кДж/моль. Наши данные (табл. 1) не подтверждают “экстремального” проведения зависимости  $\Delta_r H^o = f(m)$  [7] для пролина в воде. Следует отметить, что в работе [4] экспериментальные энтальпии растворения пролина в воде не зависели от концентрации растворенного вещества в интервале моляльностей 0.001–0.01 моль/кг, а зависимость теплоты разбавления раствора от концентрации является монотонной.

Стандартные энтальпии растворения пролина приведены в табл. 2. Они рассчитаны как средние

арифметические величины из пяти независимых измерений тепловых эффектов растворения в табл. 1, так как различие между нами находится в пределах погрешности эксперимента, которая, по нашим оценкам, не превышает 1%. То, что это действительно так, подтверждают данные [4]. Рассчитанная по уравнению из [4] теплота разбавления раствора пролина от  $m = 0.05$  до  $m = 0$  моль/кг составляет при 298 К менее 0.02 кДж/моль, что не превышает погрешности наших измерений. Данные табл. 2 показывают, что процесс растворения L-пролина в воде становится менее экзотермичным с ростом температуры.

Полученная нами величина стандартной энтальпии растворения L-пролина в воде  $-3.22 \pm 0.02$  кДж/моль при 298.15 К хорошо согласуется с литературными данными:  $-3.10$  [5],  $-3.14 \pm 0.21$  [6],  $-3.25 \pm 0.05$  [4] кДж/моль. Энтальпия растворения D, L-пролина в воде, равная  $-2.85$  кДж/моль, измеренная калориметрически при стандартной температуре [18], несколько отличается от энтальпии растворения в воде L-пролина. Наша величина энтальпии растворения L-пролина в воде  $-3.28$  кДж/моль при 293 К отличается на 14% от значения  $-2.85$  кДж/моль [7].

Для нахождения теплоемкости растворения  $\Delta C_p^\circ = \partial(\Delta_p H^\circ)/\partial T$  использовали уравнение:

$$\Delta_p H_T^\circ = \Delta_p H_\Theta^\circ + \Delta C_{p\Theta}^\circ \Theta(1 - \Theta/T). \quad (1)$$

Уравнение этого вида применяли ранее для описания зависимости  $\Delta_p H^\circ = f(T)$  ряда веществ: глицина [15], аланина [14], спиртов [19, 20], тетраметиленбисмочевина [21], бромид аммония [22, 23].

Величины теплоемкости растворения L-пролина в воде при различных температурах, рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 3. Отметим, что полученное из  $\Delta_p H^\circ$  при 298 и 308 К значение теплоемкости растворения D, L-пролина в воде равно  $75 \pm 13$  Дж/(моль К) [18], что в три раза больше, чем наша величина  $24 \pm 1$  Дж/(моль К) для L-пролина при 303 К (табл. 3).

Теплоемкость растворения является хорошей характеристикой гидрофобности вещества. Например, с ростом углеводородного радикала величина  $\Delta C_p^\circ$  при переходе от метанола к октанолу в ряду *n*-спиртов увеличивается от 77 до 480 Дж/(моль К) [20], т.е. более, чем в 6 раз. Аналогичное изменение  $\Delta C_p^\circ$  имеет место при переходе от чисто гидрофильного  $\text{NH}_4\text{Br}$  к умеренно гидрофобному  $\text{Et}_4\text{NBr}$  [22]. Теплоемкость растворения в этом случае увеличивается от  $-149 \pm 3$  до  $131 \pm 3$  Дж/(моль К).

С целью сопоставления в табл. 3 приведены величины  $\Delta C_p^\circ$  для глицина [15] и аланина [14]. Обсуждаемая характеристика растет в ряду: глицин, пролин, аланин, хотя в этом ряду пролин имеет наибольший параметр гидрофобности [4]. Не-

**Таблица 2.** Стандартные энтальпии растворения L-пролина в воде

T, К	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль
283.15	$3.55 \pm 0.01$
288.15	$3.41 \pm 0.02$
293.15	$3.28 \pm 0.01$
298.15	$3.22 \pm 0.02$
303.15	$3.04 \pm 0.02$
308.15	$2.91 \pm 0.01$
313.15	$2.76 \pm 0.02$

Примечание. Погрешность является удвоенным стандартным отклонением.

**Таблица 3.** Теплоемкости растворения ( $\Delta C_p^\circ$ , Дж/(моль К)) глицина, L-пролина и L-аланина в воде при различных температурах

$\Theta$ , К	$\Delta C_p^\circ$ (Gly) [15]	$\Delta C_p^\circ$ (Pro)	$\Delta C_p^\circ$ (Ala) [14]
273.15	$-56.57 \pm 0.05$	$30 \pm 2$	$61 \pm 2$
283.15	$-52.65 \pm 0.05$	$28 \pm 1$	$57 \pm 2$
293.15	$-49.12 \pm 0.05$	$26 \pm 1$	$53 \pm 2$
303.15	$-45.93 \pm 0.05$	$24 \pm 1$	$50 \pm 2$
313.15	$-43.04 \pm 0.04$	$23 \pm 1$	$47 \pm 2$
323.15	$-40.42 \pm 0.04$	$22 \pm 1$	$44 \pm 2$

Примечание. Погрешность является стандартным отклонением.

сложно также сопоставить аминокислоты с веществами, теплоемкости которых указаны выше.

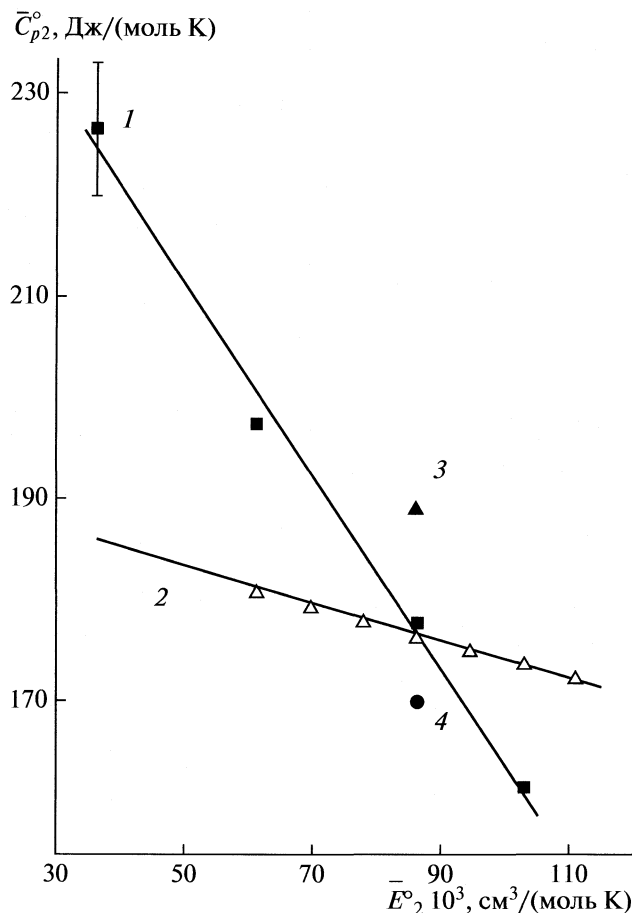
Для расчета парциальных молярных теплоемкостей  $\bar{C}_{p2}^\circ$  нами применен метод интегральных энтальпий растворения [9]:

$$\bar{C}_{p2}^\circ = \Delta C_p^\circ + C_{p\text{кр}}, \quad (2)$$

где  $C_{p\text{кр}}$  – теплоемкость кристаллического L-пролина, которая была определена при 11–302 К в работе [24]. В интервале температур 250–302 К зависимость  $C_{p\text{кр}} = f(T)$  хорошо описывается уравнением:

$$C_{p\text{кр}} = (139.8 \pm 0.1) + (0.4586 \pm 0.0061)(T - 273.15), \\ R = 0.9995, \quad sd = 0.32 \text{ Дж/(моль К)}. \quad (3)$$

Величина  $\bar{C}_{p2}^\circ = 176 \pm 2$  Дж/(моль К) при 298.15 К, рассчитанная с учетом соотношений (1)–(3), согласуется с величинами, полученными экстраполяцией кажущихся молярных теплоемкостей на бесконечное разведение:  $170 \pm 3$  [11],  $172.3 \pm 0.9$  [12],  $177.9 \pm 0.4$  [13] Дж/(моль К). Калориметрически определенные величины  $\bar{C}_{p2}^\circ$  при 298.15 К отличаются от значения 189 Дж/(моль К)



Зависимость парциальных молярных теплоемкостей  $\bar{C}_{p2}^{\circ}(T)$  L-пролина от парциальной молярной расширяемости  $\bar{E}_2^{\circ}(T)$ : 1 – данные [13], 2 – настоящая работа, 3 – [25], 4 – [11].

[25], рассчитанного из температурной зависимости растворимости.

Аналогичным образом мы рассчитали величины парциальных молярных теплоемкостей L-пролина в воде при различных температурах, которые приведены на рисунке. В работе [26] было показано, что существует линейная зависимость между  $\bar{C}_{p2}^{\circ}(T)$  мочевины в водном растворе и ее парциальной молярной расширяемостью при бесконечном разведении  $\bar{E}_2^{\circ}$ , где  $\bar{E}_2^{\circ} = \partial \bar{V}_2^{\circ} / \partial T$  ( $\bar{V}_2^{\circ}$  – парциаль-

**Таблица 4.** Величины изменений термодинамических характеристик от  $T_1 = 273.15$  К до  $T_2 = 323.15$  К для аминокислот в воде (Дж/(моль К))

	$\Delta(\Delta H^{\circ}/T)$	$\Delta\Delta S^{\circ}$	$\Delta(\Delta G^{\circ}/T)$
Глицин	-16.2	-8.1	-8.1
L-Аланин	4.3	8.7	-4.4
L-Пролин	6.1	4.3	1.8

ный молярный объем). Оказалось, что и для L-пролина имеет место аналогичная корреляция, которая приведена на рисунке. (Данные по  $\bar{E}_2^{\circ}$  L-пролина в воде, рассчитаны нами по уравнению из [13]). Здесь же для сравнения приведены величины парциальных молярных теплоемкостей, полученные из данных проточной калориметрии [13]. Оценивая данные, представленные на этом рисунке, можно сказать, что они неплохо согласуются. Данные [13] для кажущейся теплоемкости при 328 К имеют довольно большой разброс в очень разбавленной области концентраций. Например, в интервале молярностей 0.05–0.1 моль/кг кажущаяся теплоемкость находится в диапазоне от 181 до 269 Дж/(моль К). Кроме того авторы [13] отмечают, что при повышенных температурах они наблюдали усиление шумов в сигнале калориметра.

Полученные нами данные по энтальпиям растворения L-пролина в воде позволяют в рамках известных термодинамических соотношений определить температурные изменения энтальпии, а также изменения энтропии и приведенной энергии Гиббса растворения

$$\Delta(\Delta_p H^{\circ}/T) = \Delta_p H_2^{\circ}/T_2 - \Delta_p H_1^{\circ}/T_1, \quad (4)$$

$$\Delta\Delta_p S^{\circ} = \Delta_p S_2^{\circ} - \Delta_p S_1^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT, \quad (5)$$

$$\Delta(\Delta_p G^{\circ}/T) = \Delta(\Delta_p H^{\circ}/T) - \Delta\Delta_p S^{\circ}. \quad (6)$$

Интересно сопоставить пролин с глицином [15] и аланином [14]. Величины изменений энтропии и приведенных энтальпии и энергии Гиббса от  $T_1 = 273$  К до  $T_2 = 323$  К приведены в табл. 4. Из данных табл. 4 видно, что в отличие от пролина изменения  $\Delta G^{\circ}/T$  для глицина и аланина отрицательны, но в случае глицина определяющей является энтальпийная составляющая, а в случае аланина – энтропийная. Глицин и пролин сходны в том, что изменение энергии Гиббса контролируется приведенной энтальпией (уравнение (6)). В этом смысле пролин гидрофилен как глицин, при том что эти вещества имеют разные знаки термодинамических характеристик. Энтропийная составляющая для пролина положительна, как для аланина. В этом смысле пролин гидрофобен, как и аланин. Но исходя из величины  $\Delta\Delta S^{\circ}$  пролин менее гидрофобен, чем аланин. Для гидрофильного глицина значения  $\Delta\Delta_p S^{\circ}$ , как и  $\Delta C_p^{\circ}$ , имеют отрицательную величину. По мере роста гидрофобности аминокислот значения  $\Delta\Delta_p S^{\circ}$  увеличиваются, и для пролина и аланина они становятся положительными. Величина  $\Delta(\Delta_p G^{\circ}/T)$  отрицательна для глицина и аланина, положительна для пролина и растет в ряду: глицин, аланин, пролин.

Таким образом, в настоящей работе впервые измерены калориметрически энтальпии растворения L-пролина при разных температурах. Экспериментальная энтальпия растворения в воде практически не зависит от концентрации пролина в интервале 0.001–0.11 моль/кг. Впервые показано, что по величине теплоемкости растворения, которая может служить критерием гидрофобности, пролин находится на втором месте в ряду: глицин, пролин, аланин, несмотря на то, что он среди этих аминокислот имеет наибольший параметр гидрофобности [4]. С использованием данных по теплоемкостям кристаллического L-пролина определена парциальная молярная теплоемкость L-пролина в воде. Исследовано влияние температуры на термодинамические характеристики растворения пролина. Проведено их сопоставление с данными для глицина и аланина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schobert B., Tschesche H.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1978. V. 541. P. 270.
2. *Rasmussen P.H., Jørgensen Bo, Nielsen J.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 303. P. 23.
3. *Rudolph A.S., Crowe J.H.* // *Biophys. J.* 1986. V. 50. P. 423.
4. *Palecz B., Piekarski H., Romanowski S.* // *J. Mol. Liq.* 2000. V. 84. P. 279.
5. *Zittle C.A., Schmidt C.L.A.* // *J. Biol. Chem.* 1935. V. 108. P. 161.
6. *Rodante F.* // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 149. P. 151.
7. *Котова Д.Л., Давыдова Е.Г., Крысанова Т.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 1. С. 66.
8. *Frank H.S., Wen W.Y.* // *Discuss. Faraday Soc.* 1957. V. 24. P. 133.
9. *Criss C.M., Cobble J.W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 3223.
10. *De Visser C., Somsen G.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. P. 147.
11. *Spink C.H., Wadsö I.* // *Ibid.* 1975. V. 7. P. 561.
12. *Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D. et al.* // *J. Solut. Chem.* 1986. V. 15. № 2. P. 109.
13. *Hakin A.W., Copeland A.K., Liu J.L. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. V. 42. P. 84.
14. *Королев В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 4. С. 711.
15. *Королев В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.* // *Журн. структур. химии.* 2007. Т. 48. № 4. С. 717.
16. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
17. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. P. 1625.
18. *Prasad K.P., Ahluwalia J.C.* // *J. Solut. Chem.* 1976. V. 5. № 7. P. 491.
19. *Королев В.П.* // *Журн. структур. химии.* 2006. Т. 47. № 4. С. 715.
20. *Королев В.П.* // Там же. 2007. Т. 48. № 4. С. 724.
21. *Королев В.П., Кустов А.В., Батов Д.В. и др.* // *Биофизика.* 2008. Т. 53. Вып. 4. С. 544.
22. *Кустов А.В., Королев В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 1. С. 64.
23. *Кустов А.В., Смирнова Н.Л., Антонова О.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2008. Т. 49. № 2. С. 292.
24. *Cole A.G., Hutchens J.O., Stout J.W.* // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. P. 1852.
25. *Greenstein J.P., Winitz M.* *The Chemistry of Amino Acids.* N.Y.: John Wiley and Sons, 1961. P. 547.
26. *Королев В.П.* // *Журн. структур. химии.* 2008. Т. 49. № 4. С. 696.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.315:548.52:541.123

### ПОЛИАССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВА И $p$ – $T$ – $x$ -РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn–Cd–Te

© 2010 г. П. П. Москвин

Житомирский государственный технологический университет, Украина

E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

С применением модели полиассоциативных растворов, предполагающей существование в жидкой фазе набора комплексов различного состава, проанализированы  $p$ – $T$ – $x$ -равновесия в системе Zn–Cd–Te. Показано, что для описания диаграммы состояния системы Zn–Cd–Te в рамках модели в трехкомпонентном расплаве необходимо учитывать присутствие ассоциатов ZnCdTe и ZnCdTe<sub>3</sub>. С использованием найденных параметров диссоциации этих комплексов описаны  $p$ – $T$ – $x$ -равновесия в системе в широком интервале температур. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

В работе [1] полиассоциативная модель жидкой фазы была с успехом применена для описания фазовых равновесий в двухкомпонентных системах Cd–Te, Hg–Te, а в работах [2, 3] в рамках той же модели достигнуто удовлетворительное описание диаграммы состояния и найдены термодинамические функции диссоциации комплексов в системе Cd–Hg–Te. Согласно полиассоциативной модели, жидкая фаза соединений класса  $A^2B^6$  может быть представлена набором ассоциатов разного состава и свободными атомами исходных компонентов. Именно преобладанием разных наборов ассоциатов в различных температурных интервалах в расплавах разного валового состава удастся описать сложную форму ликвидуса указанных систем. При этом, если полагать, что связанные в ассоциаты атомы не отвечают за величину давления паров компонентов в системе и концентрация таких комплексов велика, а давление определяется только свободными, не ассоциированными атомами вещества, то такая модель позволяет объяснить незначительное общее давление паров летучих компонентов над расплавом по сравнению с давлением паров, рассчитанным в приближении полной диссоциации соединения при плавлении.

Успешное описание фазовых равновесий в системе Zn–Cd–Te получено в работе [4]. Авторы [4] предположили существование в жидкой фазе системы простейших комплексов ZnTe, CdTe и, уточнив параметры взаимодействия между свободными атомами расплава и комплексами, добились хорошего соответствия расчетов экспериментам. В то же время успешное применение модели полиассоциативных растворов для описания фазовых равновесий в системе Cd–Hg–Te [2, 3] стимулирует попытку применения указанной мо-

дели растворов к описанию фазовых равновесий и в системе Zn–Cd–Te.

В настоящей работе модель полиассоциативных растворов распространена на описание  $p$ – $T$ – $x$ -равновесий в трехкомпонентной системе Zn–Cd–Te. Основой для выполнения такого анализа служит накопленная термодинамическая информация о применении модели полиассоциативных растворов к описанию состояния расплавов системы  $A^2B^6$  [1–3] и найденные в работе [5] термодинамические функции системы Zn–Te.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основу выполненного в работе теоретического анализа фазовых равновесий в системе Zn–Cd–Te была положена методика, близкая к подходу, разработанному и примененному в работах [2, 3] к родственной системе Cd–Hg–Te. Особенности, которые проявились при таком способе описания диаграммы состояния, будут специально отмечены по мере решения задачи.

Следуя модели полиассоциативных растворов и учитывая составы комплексов, которые были найдены в [2, 3] при анализе фазовых равновесий в системе Cd–Hg–Te, в трехкомпонентной жидкой фазе Zn–Cd–Te следует допустить присутствие в расплаве ассоциатов вида ZnCdTe и ZnCdTe<sub>3</sub>. Согласно методу квазихимических реакций для образования указанных комплексов следует записать:

$$\begin{aligned} K_{\text{ZnCdTe}_3}(T) &= x_{\text{Cd}}x_{\text{Zn}}x_{\text{Te}}^3/x_{\text{ZnCdTe}_3}, \\ K_{\text{ZnCdTe}}(T) &= x_{\text{Cd}}x_{\text{Zn}}x_{\text{Te}}/x_{\text{ZnCdTe}} \end{aligned} \quad (1)$$

где  $x_{\text{ZnCdTe}_3}$  и  $x_{\text{ZnCdTe}}$  – концентрации комплексов ZnCdTe<sub>3</sub> и ZnCdTe в расплаве;  $K_{\text{ZnCdTe}_3}(T)$  и  $K_{\text{ZnCdTe}}(T)$  – константы диссоциации комплексов.



Уравнения баланса вещества в трехкомпонентной жидкой фазе при наличии всех комплексов, свойственных исходным двухкомпонентным системам, и с учетом ассоциатов  $ZnCdTe_3$ ,  $ZnCdTe$  принимают вид [1–3]:

$$\begin{aligned} X_{Cd}G - x_{CdTe} - x_{CdTe_2} - 2(x_{Cd_2Te_3} + x_{Cd_2Te}) - \\ - x_{ZnCdTe} - x_{ZnCdTe_3} - x_{Cd} = 0, \\ X_{Zn}G - x_{ZnTe} - x_{ZnTe_2} - 2(x_{Zn_2Te_3} + x_{Zn_2Te}) - \\ - x_{ZnCdTe} - x_{ZnCdTe_3} - x_{Zn} = 0, \\ X_{Te}G - x_{ZnTe} - x_{CdTe} - x_{ZnCdTe} - \\ - 2(x_{ZnTe_2} + x_{CdTe_2}) - x_{Zn_2Te} - x_{Cd_2Te} - \\ - 3(x_{Zn_2Te_3} + x_{Cd_2Te_3} + x_{ZnCdTe_3}) - x_{Te} = 0, \\ G = 1 + x_{CdTe} + x_{ZnTe} + 2(x_{CdTe_2} + x_{ZnTe_2} + \\ + x_{Cd_2Te} + x_{Zn_2Te} + x_{ZnCdTe}) + \\ + 4(x_{Cd_2Te_3} + x_{Zn_2Te_3} + x_{ZnCdTe_3}), \\ X_{Te} + X_{Zn} + X_{Cd} = 1, \quad \sum_{i=1}^{13} x_i = 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $X_{Zn}$ ,  $X_{Te}$  и  $X_{Cd}$  – атомные доли цинка, теллура и кадмия в расплаве,  $x_{Zn_pTe_q}$  и  $x_{Cd_pTe_q}$  – мол. доли комплексов состава  $Zn_pTe_q$  и  $Cd_pTe_q$  в жидкой фазе.

Представленные формулы являются следствием уравнений, описывающих взаимосвязь числа молей каждого комплекса с атомной и мольной долей компонентов в трехкомпонентном расплаве. Таким образом, в разработанной модели расплав  $Zn$ – $Cd$ – $Te$  состоит из следующих ассоциатов:  $ZnTe$ ,  $Zn_2Te$ ,  $ZnTe_2$ ,  $Zn_2Te_3$ ,  $CdTe$ ,  $Cd_2Te$ ,  $Cd_2Te_3$ ,  $CdTe_2$ ,  $ZnCdTe_3$ ,  $ZnCdTe$  и свободных атомов  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Te$ . Общее количество частиц в расплаве равно 13.

В рамках принятой модели давление паров компонентов расплава связано с концентрацией не ассоциированных атомов кадмия, ртути и теллура и рассчитывается, как и ранее, в соответствии с законом Рауля–Генри. Данные по давлениям насыщения цинка, кадмия и теллура над собственным расплавом, которые использовались в расчетах те же, что и ранее применялись нами в работах [1–3, 5].

Уравнения гетерофазного равновесия между трехкомпонентной жидкой и твердой фазами, согласно теории регулярных растворов и полиассо-

циативной модели строения расплава, имеют вид [1–3]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{CdTe}^F (T_{CdTe}^F - T)/RT + \ln \left( \frac{x_{Cd} x_{Te}}{x_{Cd}^{SI} x_{Te}^{SI}} \right) = \ln \gamma_{CdTe} x_{CdTe}^S, \\ \Delta S_{ZnTe}^F (T_{ZnTe}^F - T)/RT + \ln \left( \frac{x_{Zn} x_{Te}}{x_{Zn}^{SI} x_{Te}^{SI}} \right) = \ln \gamma_{ZnTe} x_{ZnTe}^S, \\ RT \ln \gamma_j = \alpha^S (1 - x_j^S)^2, \quad j = CdTe, ZnTe, \\ x_{ZnTe}^S + x_{CdTe}^S = 1, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta S_j^F$  и  $T_j^F$  – энтропии и температуры плавления исходных соединений;  $\gamma_j$  – коэффициент активности компонента  $j$  в твердой фазе; индекс  $SI$  относится к жидкой фазе стехиометрического состава.

Уравнения (3) отличаются от приведенных в [1–3] отсутствием компоненты  $\Delta C_j^F [(T - T_j^F) - T \ln(T/T_j^F)]/RT$ , которая учитывает различие в мольных теплоемкостях между взаимодействующими твердой и жидкой фазами. Расчеты показывают, что, как и в системе  $Cd$ – $Hg$ – $Te$ , эта компонента составляет менее 2% от остальных в формулах (3). Это позволяет при выполнении расчетов пренебречь указанным тепловым эффектом и не учитывать указанную компоненту в дальнейшем анализе.

Для расчета  $p$ – $T$ – $x$ -равновесий по формулам (3) необходима количественная информация о параметре твердофазного взаимодействия между цинком и кадмием в металлической подрешетке твердого раствора  $\alpha^S$  и о параметрах диссоциации комплексов  $K_{ZnCdTe_3}$ ,  $K_{ZnCdTe}$ . Все указанные параметры рассматривались в работе как подгоночные, как и в случае системы  $Cd$ – $Hg$ – $Te$  [1–3]. Вид их температурной зависимости находился по наилучшему соответствию расчетов по  $p$ – $T$ – $x$ -равновесиям экспериментам в трехкомпонентной системе [6–10].

Для оценки величины параметра взаимодействия в твердой фазе  $\alpha^S$  во внимание принимались также и данные по активности компонентов фаз, которые были найдены в температурном интервале 400–520°C при измерении ЭДС гальванических элементов, созданных на основе твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  [11].

В работе [7] были экспериментально найдены составы твердой фазы, отвечающие положению линии спинодального распада при 265°C. Эти результаты позволили авторам [7] методами экстраполяции оценить критическую температуру распада в системе. Данные по критической темпера-

туре распада будут использованы в настоящей работе для уточнения величины параметра взаимодействия  $\alpha^S$  в окрестности температуры спиноподального распада.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Поиск неизвестных термодинамических функций модели полиассоциативных растворов начался с обработки экспериментальных данных по квазибинарному сечению диаграммы состояния системы. Экспериментальное исследование ликвидуса и солидуса в этом интервале температур проводилось авторами [6, 7], которые показали, что система имеет достаточно традиционную для своего класса материалов форму квазибинарного сечения диаграммы состояния. Однако авторы [7] отмечают, что полученные ими положения характеристических линий равновесия для этой части диаграммы, оказываются на  $\sim 10$  К выше по сравнению с данными [6]. В настоящей работе были предприняты попытки определить параметры модели на основании как данных [6], так и данных [7].

Несмотря на относительно небольшое различие в экспериментально найденных положениях линий солидуса и ликвидуса системы этими авторами, попытки описать ликвидус по данным [6] путем вариации искомого параметра модели в достаточно широких пределах не приводили к приемлемым результатам. При этом, когда теоретические зависимости начинали располагаться вблизи экспериментальных результатов, на расчетном ликвидусе начинал проявляться волнистый характер искомой зависимости. Такая форма ликвидуса нетипична для твердых растворов системы  $A^2B^6$  [12]. В то же время, если принимать за основу поздние результаты [7], то получить расчетный квазибинарный разрез удается без указанных аномалий. Иными словами, на основании данных [7] были найдены значения параметра  $\alpha^S$  и констант диссоциации  $K_{ZnCdTe_3}$ ,  $K_{ZnCdTe}$ , применение которых позволяет описать высокотемпературную часть диаграммы состояния.

Для расчетов параметров модели в интервале температур  $700\text{--}1100^\circ\text{C}$  использовались экспериментальные результаты [6, 7] для обогащенной теллуром части диаграммы состояния. Ход параметра взаимодействия между компонентами в твердой фазе  $\alpha^S$  при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  уточнялся с использованием данных работы [7], где на основе своих же экспериментальных результатов авторы выполнили оценку критической температуры спиноподального распада твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$ . На основании данных о составе сосуществующих фаз при  $265^\circ\text{C}$ , авторы [7] оценили критическую температуру распада твер-

дого раствора на уровне  $300^\circ\text{C}$ . Известно, что в рамках модели регулярных растворов [13, 14] критическая температур распада связана с параметром твердофазного взаимодействия выражением  $T_c = \alpha^S/2R$ . Расчеты параметра взаимодействия для  $300^\circ\text{C}$  дают  $\sim 9000$  Дж/моль.

Экспериментальное определение величин активности методами измерения ЭДС гальванических элементов с электродами из твердого раствора  $Zn_xCd_{1-x}Te$  [11] также дает информацию для оценки параметра твердофазного взаимодействия. Если допустить применимость модели регулярных растворов к описанию термодинамического состояния фаз при работе гальванического элемента и справедливость последней формулы из (3) для взаимосвязи между коэффициентом активности и параметром взаимодействия в случае такого рода экспериментов, то данные [11] позволяют получить для интервала составов твердого раствора  $x_{ZnTe}^S \approx 0.4\text{--}0.6$  оценку величины  $\alpha^S(450^\circ\text{C})$  от 8000 до 10500 Дж/моль в зависимости от состава материала. Такой результат неплохо коррелирует с величиной  $\alpha^S$ , полученной выше из расчетов, использующих данные о спиноподальном распаде в системе. Эти результаты были учтены при окончательном выборе величины параметра взаимодействия  $\alpha^S$  в указанной области температур.

Обработка величин искомого параметра, полученных для каждого из указанных температурных интервалов методом наименьших квадратов позволила найти температурные зависимости, описывающие экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системе, которые удовлетворяют физическим положениям модели полиассоциативных растворов. Полученные таким образом параметры образования комплексов, а также другие параметры исходных материалов, необходимые для расчета  $p\text{--}T\text{--}x$ -равновесий в системе  $Zn\text{--}Cd\text{--}Te$ , систематизированы в таблице. Данные по температурам и энтропиям плавления исходных соединений заимствованы из работ [1, 5, 6, 8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные [6, 7] по квазибинарному сечению  $ZnTe\text{--}CdTe$  системы. Расчетная форма указанного сечения диаграммы состояния соответствует формам диаграмм состояния других тройных твердых растворов системы  $A^2B^6$ . В целом наблюдается соответствие расчетов экспериментальным результатам [7]. Как и ожидалось, экспериментальные результаты [6] описываются существенно хуже, если параметры модели выдерживать в интервалах, не противоречащих положению об уменьшении

Термодинамические параметры, использованные при расчете фазовых равновесий в системе Zn–Cd–Te

Система	Константы диссоциации комплексов: $\ln K(T)$			
	A <sub>Te</sub>	A <sub>Te</sub> <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> Te	A <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Zn–Te	$1551.2 + \frac{3.641 \times 10^9}{T^2} - 4.759 \cdot \frac{10^6}{T}$	$32.445 + 5.090 \frac{10^7}{T^2} - 8.753 \frac{10^4}{T}$	$1169.5 + 2.929 \frac{10^9}{T^2} - 3.712 \frac{10^6}{T}$	$106.03 + 2.337 \frac{10^8}{T^2} - 3.299 \frac{10^5}{T}$
Cd–Te	$78.245 + \frac{1.554 \times 10^8}{T^2} - 2.289 \frac{10^5}{T}$	$5.56 + 7.314 \frac{10^6}{T^2} - 1.828 \frac{10^4}{T}$	-3.91	$120.511 + 1.817 \frac{10^8}{T^2} - 3.12 \frac{10^5}{T}$
Zn–Cd–Te	$\ln K_{ZnCdTe} = -24.246 + 24216.9/T$		$\ln K_{ZnCdTe_3} = -12.321 + 1.236 \times 10^7/T^2 - 1.196 \times 10^4/T$	
Zn–Te	$T^F = 1563.0 \text{ K}$		$\Delta S^F = 44.256 \text{ Дж/(моль K)}$	
Cd–Te	$T^F = 1365.1 \text{ K}$		$\Delta S^F = 36.810 \text{ Дж/(моль K)}$	
ZnTe–CdTe	$\alpha_{ZnTe \cdot CdTe}^S = (17230 - 14.83T) \text{ Дж/моль}$			

концентрации комплексов сложного состава в расплаве с ростом температуры [1, 2].

Термодинамические параметры из таблицы позволили рассчитать линии трехфазного равновесия в системе Zn–Cd–Te в широком темпера-

турном интервале. Основные результаты расчетов представлены на рис. 2–4. На рис. 2, 3 совместно с экспериментальными данными [6, 7] приведены расчетные ликвидусы системы Zn–Cd–Te для различных сечений диаграммы состояния в обо-

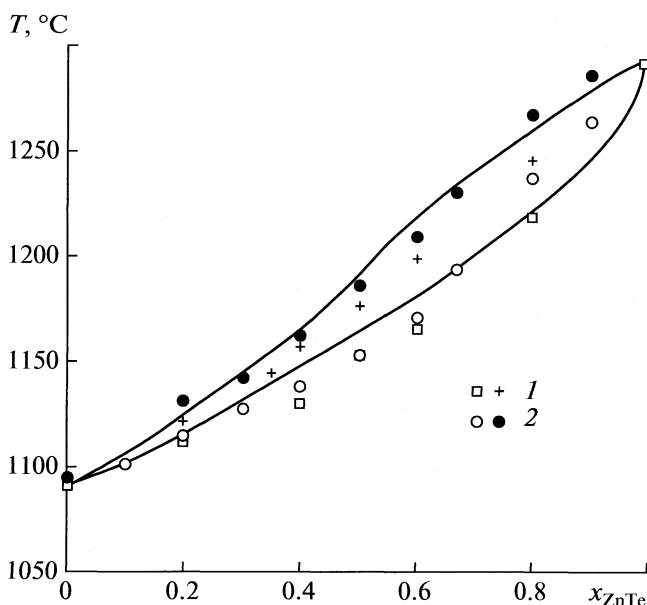


Рис. 1. Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Zn–Cd–Te. Сплошная линия – расчет по модели полиассоциативных растворов; 1 – данные по солидусу и ликвидусу системы [6]; 2 – солидус и ликвидус системы по данным [7].

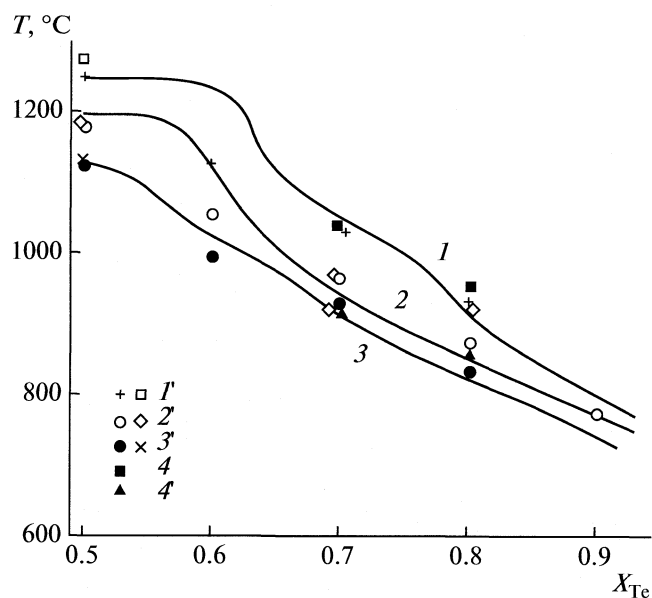
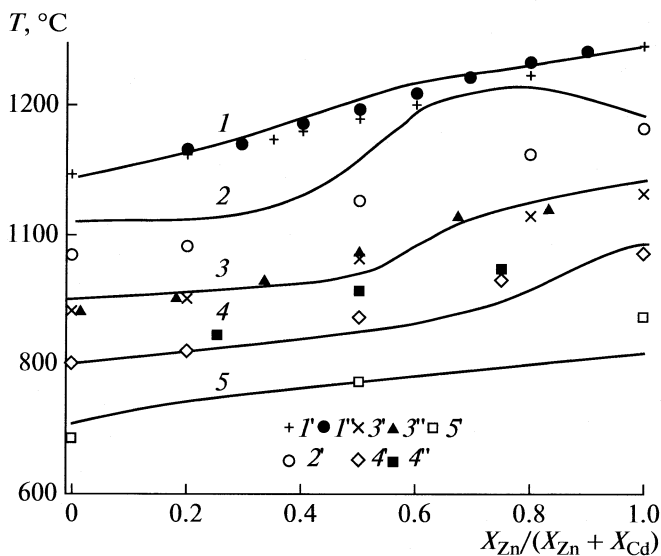


Рис. 2. Температура ликвидуса системы Zn–Cd–Te в зависимости от содержания теллура в расплаве для разных значений параметра  $Z = X_{Zn}/X_{Cd}$ ; 1 и 1' – расчет и экспериментальные данные [6, 7] соответственно для  $Z = 4$ ; 2 и 2' – расчет и данные [6, 7] для  $Z = 1$ ; 3 и 3' – расчет и данные [6, 7] для  $Z = 0.25$ ; 4 и 4' – данные [7] для  $Z = 5$  и  $0.2$  соответственно.



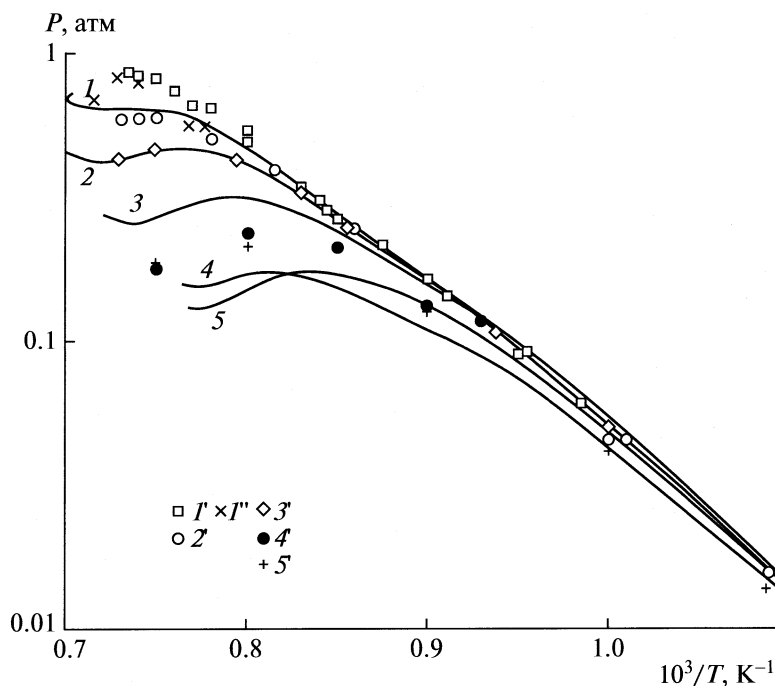
**Рис. 3.** Зависимости температуры ликвидуса системы Zn–Cd–Te от относительной доли металлов в жидкой фазе  $X_{Zn}/(X_{Cd} + X_{Zn})$  при различном содержании теллура в расплаве. Расчет (линии) и экспериментальные данные (точки) относятся к обогащенной теллуrom области диаграммы состояния;  $x_{Te} = 0.5$  (1, 1', 1''), 0.6 (2, 2'), 0.7 (3, 3', 3''), 0.8 (4, 4', 4'') и 0.9 (5, 5'); 1'–5' – данные [6], 1''–4'' – [7].

гащенной теллуrom ее части. Из рис. 2, 3 следует, что полиассоциативная модель описывает тенденции в поведении характеристических линий

равновесия системы и в целом соответствует имеющимся экспериментальным данным. Наибольшая погрешность в описании ликвидуса системы наблюдается для интервала составов  $X_{Te} \approx 0.55–0.65$  при температурах 1100–1200 °C (линия 1 на рис. 2 и линия 2 на рис. 3). Устранить такое несоответствие, по нашему мнению, можно предполагая существование в расплаве комплексов типа  $Me_3Te_4$  ( $Me = Zn, Cd$ ). Однако последнее неизбежно приведет к усложнению математического обеспечения модели, возрастанию числа подгоночных параметров, что на данном этапе представляется нецелесообразным. При этом все-таки следует отметить, что точность описания ликвидуса системы существенно повышается при понижении температуры и отклонении состава жидкой фазы от интервала  $X_{Te} \approx 0.55–0.65$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости общего давления паров компонентов вдоль линий трехфазного равновесия для твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  разного состава. Принимая во внимание значительный разброс экспериментальных данных [8–10] и, по нашему мнению, все-таки невысокую достоверность их определения при высоких температурах, можно сделать вывод, что расчетные зависимости, следующие из модели полиассоциативных растворов, в целом описывают экспериментальные результаты.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что модель полиассоциативных



**Рис. 4.** Температурные зависимости общего давления паров компонентов в системе для твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  различного состава. Расплавы обогащены теллуrom;  $x_{ZnTe}^S = 1.0$  (1, 1', 1''), 0.9 (2, 2'), 0.7 (3, 3'), 0.25 (4, 4'), 0.1 (5, 5'); 1' – данные [8], 1'' – [9]; 2'–5' – экспериментальные данные заимствованы с рисунков работы [10].

растворов с найденными параметрами может быть использована для анализа  $p$ - $T$ - $x$ -равновесия в системе  $Zd$ - $Cd$ - $Te$ , а полученные с ее помощью данные могут служить в качестве первого приближения для выбора условий кристаллизации твердого раствора  $Zn_xCd_{1-x}Te$  заданного состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1562.
2. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1568.
3. Moskvin P.P., Khodakovskiy V., Rashkovetskii L., Stron-ski A.J. // Crystal Growth. 2008. V. 310. № 10. P. 2617.
4. Singh A.K., Sharma R.C. // CALPHAD. 1992. V. 16. № 2. P. 161.
5. Москвин П.П. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1226.
6. Steining J., Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 116–117. № 10. P. 1305.
7. Haloui A., Feutelais Y., Legendre B. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 260. P. 179.
8. Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 12. P. 2014.
9. Shiozawa L.R., Jost J.M., Sullivan G.A. // Reseach on Improved II–VI Compounds. Final Report. Contract AF 33(615)–2708. 1965–1968.
10. Гуськов В.Н., Нунан Г.Д., Кольцова Т.Н. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 415.
11. Гончарук А.В., Лукашенко Г.М., Буденная Л.Д., Дубровин И.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1954.
12. Laugier A. // Revue de Physique Appliquee. 1973. V. 8. № 9. P. 259.
13. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 559 с.
14. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 174 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПРИРОДНОГО ПИРОМОРФИТА

© 2010 г. М. Р. Бисенгалиева\*, Л. П. Огородова\*\*, М. Ф. Вигасина\*\*, Л. В. Мельчакова\*\*

\*Институт проблем комплексного освоения недр, Казахстан, Караганда

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Проведено калориметрическое исследование природного пироморфита  $Pb_5[PO_4]_3Cl$ . Методом расплавной калориметрии растворения определена его энтальпия образования из элементов  $\Delta_f H_{el}^\circ(298.15\text{ K}) = -4124 \pm 20$  кДж/моль. Рассчитана величина  $\Delta_f G_{el}^\circ(298.15\text{ K}) = -3765 \pm 20$  кДж/моль.

Пироморфит  $Pb_5[PO_4]_3Cl$  является минералом почти исключительно экзогенного происхождения, образуясь в зонах окисления сульфидных свинцовых или свинцово-цинковых месторождений, вместе с другими свинцовыми минералами зоны окисления пироморфит представляет интерес как источник свинца. Пироморфит принадлежит к группе хлорсодержащих апатитов  $M_5(PO_4)_3Cl$  ( $M=Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$  и др.). В минерале помимо катионного изоморфизма возможны изоморфные замещения анионов  $PO_4^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$ ; конечный член изоморфного ряда состава  $Pb_5[AsO_4]_3Cl$  называется миметизитом.

Первая работа 1973 года по определению термодинамических свойств минерала связана с изучением равновесия фосфата свинца и пироморфита в растворе хлорида натрия при комнатной температуре [1], авторами получено значение энергии Гиббса образования пироморфита. Совсем недавно одним из авторов настоящей работы было проведено еще одно экспериментальное исследование калориметрических свойств этого минерала. Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии выполнены измерения теплоемкости природного образца пироморфита в интервале температур 4.3–318.2 К и определены величины стандартной теплоемкости и энтропии:  $C_p^\circ(298.15\text{ K}) = 412.98 \pm 0.44$  Дж/(К моль) и  $S^\circ(298.15\text{ K}) = 585.31 \pm 0.99$  Дж/(К моль) (М.Р. Бисенгалиева).

В данном исследовании методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения получены первые данные по энтальпии образования пироморфита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

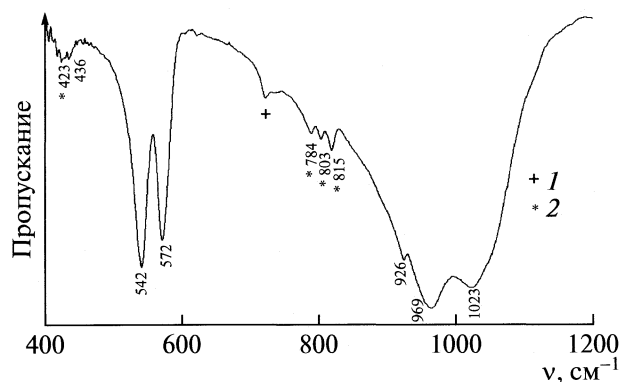
Исследования проводили на образце природного пироморфита (Алайгыр, Центральный Казах-

стан). Химический анализ выполнен рентгеноспектральным методом с помощью микроанализатора “Сamebax SX-50” И.А. Брызгаловым. Исследованный минерал имеет следующий состав (мас. %): 0.15 CaO, 0.01  $Fe_2O_3$ , 0.01  $Cr_2O_3$ , 0.01  $V_2O_5$ , 82.66 PbO, 15.09  $P_2O_5$ , 0.82  $As_2O_5$ , 2.74 Cl. Химическая формула, рассчитанная на пять катионов, имеет вид  $Pb_5[(AsO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}]Cl$  и близка к теоретической. Расчет термодинамических свойств в работе проводился на молекулярную массу минерала идеального состава: 1356.369 г/моль.

Рентгенографическая диагностика образца выполнена на монохроматическом  $Fe_\alpha$ -излучении (ДРОН-3, ток анодной трубки 15 мА, щели 1.0, 1.0, 0.25, шкала 1000 имп/с, постоянная времени 5 с). Идентификация кристаллической фазы как пироморфита с признаками присутствия миметизита проведена по межплоскостным расстояниям и соответствующим интенсивностям рентгеновского спектра (ASTM № 19-701)

ИК-спектроскопическая диагностика проведена на фурье-спектрометре ФСМ-1201 (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000  $cm^{-1}$  с точностью определения частот  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Спектры снимали при комнатной температуре на воздухе. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектр ИК-поглощения пироморфита (рисунок) соответствует спектральным данным, приведенным в [2, 3]: полосы при 1023, 969 и 926  $cm^{-1}$  приписываются валентным антисимметричным и симметричным колебаниям тетраэдров  $PO_4^{3-}$ ; полосы с частотами 572, 542 и 463  $cm^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям тетраэдров. Полосы поглощения с частотами 815, 803 и 784  $cm^{-1}$  по данным [4] относятся к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям тетра-



Спектр ИК-поглощения изученного пироморфита:  
1 – полоса поглощения вазелинового масла, 2 – по-  
лосы поглощения миметизита.

эдров  $\text{AsO}_4^{3-}$ , а их слабая интенсивность указывает на присутствие в образце незначительного количества изоморфной примеси минерала миметизита –  $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$ . Низкочастотную полосу поглощения  $423 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к деформационным колебаниям  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

Энтальпию образования пироморфита определяли методом расплавной калориметрии растворения на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве “Setaram” (Франция) [5]. Для растворения образцы массой  $2.5\text{--}7.5 (\pm 2 \times 10^{-3})$  мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , находящийся в калориметре при  $T = 973 \text{ К}$  и при этом измеряли совместно приращение энтальпии образца и энтальпию его растворения  $[H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})] = \Delta H$ . Калибровку прибора проводили также сбросом эталонного вещества – платины, необходимые термодинамические данные для которой заимствовали из [6]. Среднее значение из результатов восьми определений величины  $\Delta H$  для изученного пироморфита составило  $368 \pm 13 \text{ Дж/г} = 499 \pm 18 \text{ кДж/моль}$  (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом).

Термодинамические данные, используемые в расчетах энтальпии образования пироморфита (кДж/моль)

Компонент	$\Delta H$	$-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$
$\text{Na}_2\text{O}(\text{к})$	$-111.8 \pm 0.8$ [7]	$414.8 \pm 0.3$ [6]
$\text{PbO}(\text{к})$	$58.3 \pm 1.7$ [8]	$217.3 \pm 0.3$ [6]
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})$	$-326.5 \pm 1.2$ [9]	$1505.1 \pm 1.6$ [10]
$\text{NaCl}(\text{к})$	$65.2 \pm 1.4$ [11]	$411.3 \pm 0.1$ [6]

Примечание. Значение  $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})]$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина стандартной энтальпии образования из элементов пироморфита ( $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ = -4124 \pm \pm 20 \text{ кДж/моль}$ ) рассчитана по реакции  $5\text{PbO} + 1.5\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NaCl} = \text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl} + 0.5\text{Na}_2\text{O}$  (1) с использованием полученных в работе калориметрических данных по его растворению.

Расчет проводился по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К}) \text{ пироморфита} = & \\ = 5\Delta H(\text{PbO}) + 1.5\Delta H(\text{P}_2\text{O}_5) + \Delta H(\text{NaCl}) - & \\ - \Delta H(\text{Na}_2\text{O}) - \Delta H(\text{пироморфит}) + & \\ + 5\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})(\text{PbO}) + & \quad (2) \\ + 1.5\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})(\text{P}_2\text{O}_5) + & \\ + \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})(\text{NaCl}) - & \\ - 0.5\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})(\text{Na}_2\text{O}). & \end{aligned}$$

Необходимые для расчета термодинамические данные для компонентов реакции (1), а также значения энтальпий их образования приведены в таблице.

Для расчета значения энергии Гиббса образования пироморфита из элементов было использовано значение его стандартной энтропии, полученное ранее М.Р. Бисенгалиевой из данных измерений низкотемпературной теплоемкости. Рассчитанное на основании справочных данных по  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  соответствующих элементов [6] значение  $\Delta_f G_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К}) = -3765 \pm 20 \text{ кДж/моль}$  изученного минерала незначительно отличается от приведенного без погрешности результата расчета из данных по равновесиям:  $-3791.5 \text{ кДж/моль}$  [1]. Расхождение этих значений, может быть связано, по-видимому, с присутствием малой примеси миметизита в изученном образце.

Полученные термодинамические данные для пироморфита могут быть использованы при термодинамическом анализе и предварительном моделировании технологического процесса химического обогащения моно- и полиметаллических руд, для создания и выбора технологических схем переработки и обогащения сложного вида сырья. Как соединение двухвалентного свинца пироморфит является одним из возможных источников получения новых нелинейно-оптических материалов [12].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nriagu J.O.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. № 3. P. 367.
2. *Moenke H.H.* *Mineralspektren.* B. 2. Berlin: Akad. Verlag, 1962.
3. *Reddy B.J., Frost R.L., Palmer S.J.* // *Spectrochim. Acta.* 2008. Part A. V. 71. P. 430.

4. *Frost R.L., Reddy B.J., Palmer S.J.* // *Polyhedron*. 2008. V. 27. P. 1747.
5. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чугарева О.Г.* // *Геохимия*. 1979. № 12. С. 1811.
6. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. № 2131. 461 p.
7. *Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // *Am. Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 448.
8. *Димитрова О.В., Моченова Н.Н., Бычков А.Ю. и др.* // *Вестн. МГУ. Сер. Геология*. 2006. № 6. С. 24.
9. *Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A., Boatner L.A.* // *J. Mater. Research*. 2001. V. 16. № 9. P. 2623.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. 1982. Т. IV. 622 с.
11. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Сидоров Ю.Т., Ходаковский И.Л.* // *Геохимия*. 1990. № 3. С. 406.
12. *Барина А.В., Бонин М., Пуцаровский Д.Ю. и др.* // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. № 2. С. 224.



УДК 541.67

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ  
 $\text{Eu}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{EuOH}^+ + \text{H}$  В ПЛАМЕНАХ С ПРИСАДКАМИ ЕВРОПИЯ

© 2010 г. В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева

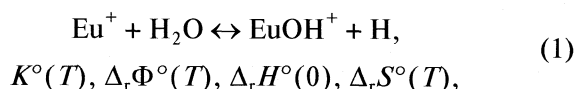
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: dekanzo@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.10.2009 г.

Методом III-го закона термодинамики найдены (кДж/моль) энтальпия  $\Delta_r H^\circ(0) = 71 \pm 7$  реакции  $\text{Eu}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{EuOH}^+ + \text{H}$  и энергии связи  $D_0(\text{Eu}^+ - \text{OH}) = 423 \pm 7$  и  $D_0(\text{Eu} - \text{OH}) = 389 \pm 11$ . Для определения последней дополнительно использован потенциал ионизации  $I_0(\text{EuOH}) = 5.32 \pm 0.08$  эВ, найденный с помощью внутримолекулярного эффекта Штарка.

Гидроксиды, несмотря на широкое распространение в природе и постоянный интерес к ним со стороны химиков, изучены недостаточно, особенно при высоких температурах, когда эти вещества, испаряясь, становятся газообразными. Контраст в степени изученности этих соединений становится еще разительнее при сравнении их с оксидами и галогенидами, с которыми гидроксиды сходны в электронной структуре. Наиболее полно исследованы термодинамические свойства гидроксидов щелочных металлов [1, 2]. Гидроксиды лантаноидов противоположны им в смысле изученности, поскольку о них ничего неизвестно. Исключением является моногидроксид иттербия, для которого нами были получены сведения о его термодинамических свойствах в газообразном состоянии, а также данные о его спектре и строении: энергии ионизации и диссоциации, симметрии основного и двух возбужденных электронных состояний, их энергиях и частотах деформационных колебаний ядер, наиболее значимых для расчета энтропии  $\text{YbOH}(g)$  [3–5]. Мы продолжили исследование гидроксидов лантаноидов, изучив равновесие реакции



протекающей в пламенах с присадками европия.

Эксперимент сделан на четырехканальном спектрофотометре, подробно описанном в [5] и достаточно полно в [6]. Его оптическая схема дана в [7].

Характеристики пламен, в зону горения которых был введен полученный с помощью ультразвука (2.64 МГц) аэрозоль водных растворов  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , представлены в табл. 1. В оранжевой и красной частях видимого спектра (600–710 нм) таких пламен наблюдались очень интенсивные системы полос, отнесенные нами к  $\text{EuOH}$  [8], и слабые

линии  $\text{Eu}$ , принадлежащие переходам с метастабильных уровней конфигурации  $4f^7(^8S_{7/2})6s6p(^3P)$ .<sup>1</sup> Полос, принадлежащих иону  $\text{EuOH}^+$ , в фотометрируемом диапазоне длин волн (300–850 нм) не обнаружено, поэтому методика обработки эксперимента аналогична той, что применялась в [9, 10]. Она основана на балансе электрического заряда положительных и отрицательных ионов, существующих в аналитической зоне наших пламен (2 см от сопла горелки), где реакция (1) достигает равновесия [11] и откуда мы фотометрировали излучение частиц  $\text{Eu}$  и  $\text{Eu}^+$ , чтобы определить значения величины  $K^\circ(T)$ .

Для фотометрирования мы выбрали самые интенсивные резонансные линии  $\text{Eu}$  {459.4 нм,  $[4f^7(^8S_{7/2})6s6p(^1P_1)]^8P_{9/2} \rightarrow [4f^7(^8S_{7/2})6s^2(^1S_0)]^8S_{7/2}$ } и  $\text{Eu}^+$  {420.5 нм,  $[4f^7(^8S_{7/2})6p(^2P_{1/2})]^9P_3 \rightarrow [4f^7(^8S_{7/2})6s(^2S_{1/2})]^9S_4$ } [12], расположенные в синем и фиолетовом диапазонах. Измерялось излучение шести пламен, образующих две изотермические группы: 6, 20, 21 и 7, 22, 23, включающие окислительные 6 и 7, стехиометрические 20 и 22, восстановительные 21 и 23.

Интенсивности этих линий измерены на четвертом (основном) канале спектрофотометра путем сканирования. Вспомогательные три канала использовались для фотометрирования линии  $\text{Eu}$  (459.4 нм) на первом из них, одной из указанной в сноске резонансной линии  $\text{Cu}$  на втором и канта полосы  $\text{OH}$  (306.5 нм) на третьем. Длины волн излучения, фотометрируемого на вспомогательных каналах, в течение эксперимента оставались неизменными. Измеренные на этих каналах интенсивности нужны для определения темпера-

<sup>1</sup> Меди в растворе на два порядка меньше европия, поэтому спектр ее соединений слаб, чтобы дать существенный вклад в измеренную интенсивность излучения пламени. В ближнем ультрафиолете наблюдались резонансные линии  $\text{Cu}$  (324.75 и 327.4 нм).

**Таблица 1.** Состав горючей смеси (л/мин, кроме воды, для которой моль/мин), температура ( $T$ ) и равновесные парциальные давления продуктов горения пламен

Пламя	Состав горючей смеси				$\Delta Q$ , Дж/мин	$T$ , К	Равновесные парциальные давления продуктов сгорания, атм						
	горю- чее	кисло- род	воздух	вода ( $\times 10^3$ )			$H_2O$	$H_2$ ( $\times 10^3$ )	$H$ ( $\times 10^3$ )	$OH$ ( $\times 10^2$ )	$O$ ( $\times 10^3$ )	$O_2$ ( $\times 10^3$ )	$NO$ ( $\times 10^3$ )
7	4.66	11.46	13.43	5.223	3749	2677	0.2724	9.163	4.974	3.737	12.98	158.8	18.28
20	2.95	3.54	13.43	5.223	2004	2610	0.2603	13.36	4.607	2.114	4.707	37.89	9.874
21	4.51	4.11	12.86	5.001	2431	2643	0.2916	70.58	12.09	1.219	1.343	2.291	2.333
22	3.81	4.11	12.86	5.001	2766	2694	0.2884	35.04	10.40	2.201	4.165	14.09	6.465
23	5.07	5.20	11.77	4.590	3264	2714	0.3088	77.06	16.56	1.740	2.380	3.919	3.180

Примечание. Состав горючего (об. %): метан – 98.23, этан – 0.22, пропан – 0.05, бутан – 0.06, азот – 0.67, кислород – 0.10, углекислый газ – 0.02, аргон – 0.65. Состав воздуха (об. %): азот – 79, кислород – 21;  $\Delta Q$  – теплотопери на горелку.

туры и состава продуктов сгорания пламен, скорости поступления аэрозоля в зону горения и контроля стабильности этих величин в эксперименте. В этом сообщении мы ограничились кратким вариантом его первичной обработки, включающим использование данных только двух каналов из четырех: первого и четвертого. Несмотря на упрощение и усеченность методики обработки эксперимента, его первичные данные – интенсивности линий  $Eu$  и  $Eu^+$ , являясь синхронными или синхронизированными, обеспечили хорошую точность в рассчитанных по ним значениях константы равновесия (1) даже в случае, когда одна из линий –  $Eu^+$  (420.5 нм) в спектре пламени 20 оказалась по своей яркости очень слабой в сравнении с фоновым пламени и континуумом  $MX$  вместе с темновым током ФЭУ и флуктуациями этих величин.

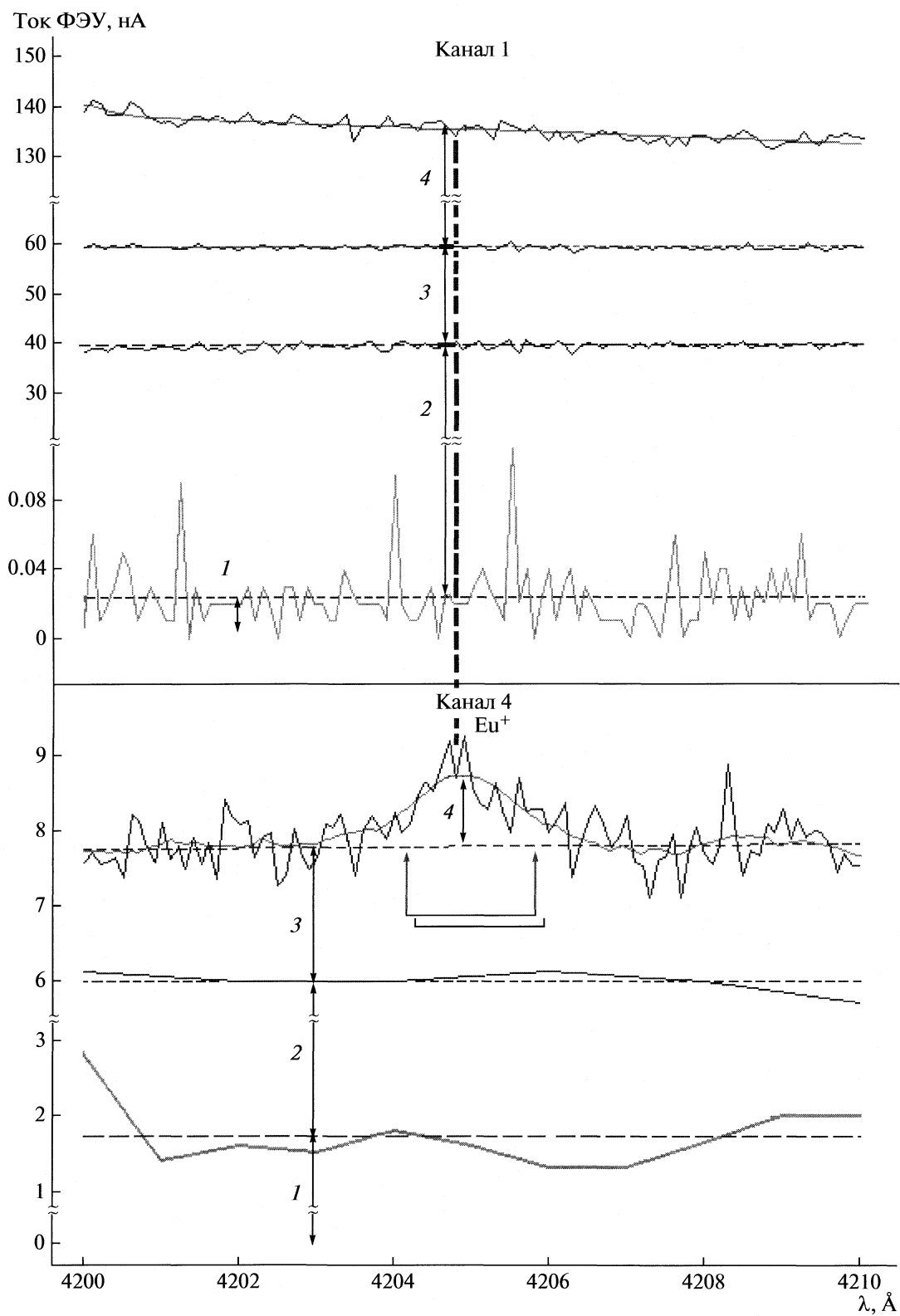
Надежное измерение таких малых интенсивностей на фоне больших и флуктуирующих с помощью аналоговой (и тем более фотографической) техники невозможно. Мы применили цифровые методы накопления сигналов с ФЭУ, реализованные на основе вольтметров ШЦ-300. Их

выходы соединены через интерфейс с LPT-портом компьютера, который управлял также работой шагового двигателя, вращающего дифракционную решетку монохроматора МДР-23, составляющим основной канал фотометрирования. Через каждые 0.01 нм производилось в течение 2 с накопление сигнала ФЭУ со всех четырех каналов. С решеткой 1200 штр/мм интервал длин волн в 0.01 нм соответствовал трем шагам указанного двигателя, а за 2 с вольтметры производили 30 измерений. В диапазоне 420–421 нм, посередине которого лежит линия  $Eu^+$  (420.5 нм), было сделано 101 фотометрирование, всего более 3000 измерений, ~700 из них приходились на ее контур, когда вырезаемый монохроматором МДР-23 диапазон спектра  $\Delta\lambda$  при ширине его щелей  $s_1$  и  $s_2$  составлял  $\Delta\lambda = L(s_1 + s_2) \approx 0.18\text{--}0.21$  нм, если использовать паспортное значение обратной линейной дисперсии  $L = 1.3$  нм/мм.

Применение такой организации измерений позволило улучшить отношение полезного сигнала (интенсивности линии) к амплитуде его флуктуаций, сделав их соизмеримыми (рис. 1, ка-

**Рис. 1.** Результаты синхронного сканирования в диапазоне 420–421 нм линии  $Eu^+$  (420.5 нм) на канале 4 и фотометрирования линии  $Eu$  (459.4 нм) на канале 1. На канале 1 выполнены измерения: темнового тока ФЭУ – спектр 13 (среднее значение в течение эксперимента составило 0.02 нА – пунктирная линия); фона пламени на длине волны 459.4 нм – спектр 11 (среднее значение в течение эксперимента составило 39.5 нА); спектра континуума на длине волны 459.4 нм – синхронизированное значение к моменту фотометрирования линии  $Eu^+$  (420.5 нм) на канале 4 (спектр 9) составило 19.7 нА; линии  $Eu$  (459.4 нм), спектр 9 – синхронное значение в момент фотометрирования линии  $Eu^+$  (420.5 нм) на канале 4 (спектр 9) составило 76.4 нА. В ее интенсивности наблюдается небольшой спад (<10 нА) из-за уменьшения производительности генератора аэрозоля; на рисунке результаты этих измерений пронумерованы: 1, 2, 3, 4.

На канале 4 выполнены измерения с такими же порядковыми номерами 1–4. Результаты этих измерений составили: 1.7 нА (темновой ток ФЭУ, спектр 14); 4.3 нА (фон пламени в интервале длин волн 420–421 нм, где расположена линия  $Eu^+$ ); 1.8 нА (континуум в интервале длин волн 420–421 нм, где расположена линия  $Eu^+$ , пунктирная линия на спектре 9);  $I(Eu^+) = 1.0$  нА (интенсивность линии ионизированного европия на длине волны 420.5 нм, спектр 9). Под контуром линии в качестве примера показаны два спектральных интервала с номерами 51 и 52, вырезаемые выходной щелью монохроматора МДР-23 в ходе ее сканирования. Общее число таких интервалов составило 101. Вертикальным пунктиром дана первая точка синхронизации интенсивностей линии  $Eu^+$  (420.5 нм) при ее сканировании на канале 4 и при фотометрировании линии  $Eu$  (459.4 нм) на канале 1.



нал 4, спектр 9). Цифровая фильтрация спектра совместно с аппроксимацией аппаратного контура спектральной линии гауссовой функцией с оптимизированными ее параметрами уменьшили флуктуации до 10–15% от интенсивности линии  $\text{Eu}^+$ , что позволило надежно определить значение ее максимума, равного 1.0 нА в единицах анодного тока ФЭУ, который и составляет искомую интенсивность  $I(\text{Eu}^+)$ . Гауссовая аппроксимация предотвращает искажение контура линии, возникающее при цифровой фильтрации, поскольку последняя рассматривает линейчатый спектр как флуктуацию его интенсивности.

Мы повторили эксперимент по изучению равновесия (1) в пламени 20, вводя в него более концентрированный раствор соли европия, используя более широкую входную щель МДР-23 и больший ее размер по высоте, поэтому нам удалось увеличить  $I(\text{Eu}^+)$  до 2.5 нА. Напряжение на ФЭУ не изменялось, чтобы не увеличивать амплитуду флуктуаций его анодного тока. Ниже показано, что результаты обоих измерений в этом пламени — значения энтальпии  $\Delta_r H^\circ(0)$  реакции (1) — воспроизведутся в пределах 4 кДж/моль, что свидетельствует о надежности нашей новой методики. В остальных пламенах, кроме 6, значения  $I(\text{Eu}^+)$  были от 2.1 нА (пламя 7) до 20.4 нА (пламя 23). В окислительном пламени 6 с наиболее низкой температурой интенсивность иона  $\text{Eu}^+$  была слишком слабой для ее надежного измерения.

Фотометрирование линий нейтрального атома  $\text{Eu}$  проблем не представляло (рис. 1, канал 1, спектр 9 и рис.2, каналы 4 и 1, спектр 10).

Чтобы по интенсивностям линий европия и его иона найти парциальные давления излучателя  $P(\text{Eu})$  и  $P(\text{Eu}^+)$ , нужны силы осцилляторов оптических переходов. Для  $\text{Eu}$  мы отдали предпочтение величине  $f(\text{Eu}, 459.4 \text{ нм}) = 0.60 \pm 0.06$ , рекомендованной Н.П. Пенкиным с соавторами [13], поскольку их значения, как видно из рис. 2, канал 4, спектр 10, хорошо воспроизводят распределение интенсивностей трех резонансных линий европия в нашем эксперименте. Отношение токов ФЭУ этих линий равно 60 : 49 : 36, а их силы осцилляторов соотносятся как 0.60 : 0.48 : 0.35 [13]. Для  $\text{Eu}^+$  мы использовали их результаты отчасти, взяв  $\tau_r = 8.8 \pm 0.5 \text{ нс}$ , как среднее между максимальным  $\tau_r = 9.3 \pm 1.3 \text{ нс}$  [13] и минимальным  $\tau_r = 8.3 \pm 0.2 \text{ нс}$  [14] значениями радиационного времени жизни состояния  ${}^9P_3$ , трансформированное в силу осциллятора  $f(\text{Eu}^+, 420.5 \text{ нм}) = 0.151 \pm 0.01$  перехода  ${}^9P_3 \rightarrow {}^9S_4$  с учетом ветвлений в термы  ${}^9P_3 \rightarrow {}^9S_4 : {}^9P_3 \rightarrow {}^7S_3 : {}^9P_3 \rightarrow {}^9D_2 : {}^9P_3 \rightarrow {}^9D_3 : {}^9P_3 \rightarrow {}^9D_4 = 7.1 : 0.99 : 0.92 : 0.77 : 1.2$  [15, 16]. По результатам других работ значения  $\tau_r$  лежат между полученными в [13, 14].

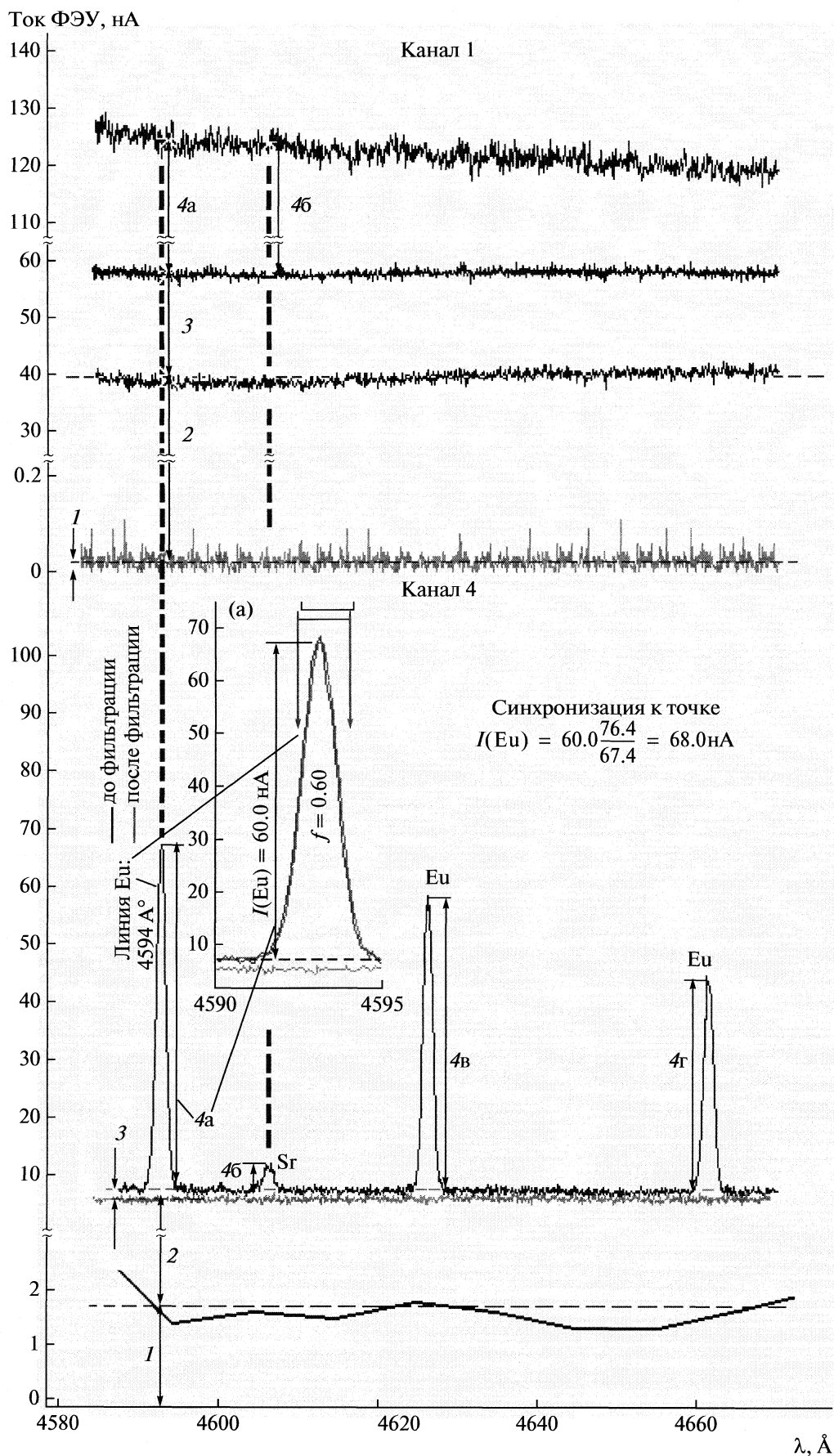
Более точные силы осцилляторов, по-видимому, изменят наш результат и снизят погрешность в нем. Его можно получить следующим образом:

$$[\Delta_r H^\circ(0)]' \approx [\Delta_r H^\circ(0)]'' - RT \ln \left\{ \frac{f''(\text{Eu}) [f'(\text{Eu}^+)]^2}{f'(\text{Eu}) [f''(\text{Eu}^+)]} \right\}, \quad (2)$$

**Рис. 2.** Результаты синхронного фотометрирования линии  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$  на каналах 4 (режим сканирования) и 1 (режим фотометрирования на фиксированной длине волны 459.4 нм). На канале 1 измерены: темновой ток ФЭУ — спектр 13 (среднее значение в течение эксперимента составило 0.02 нА — пунктирная линия); фон пламени на длине волны 459.4 нм — спектр 11 (среднее значение в течение эксперимента составило 39.5 нА); спектр континуума на длине волны 459.4 нм — синхронизированное значение к моменту фотометрирования линии  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$  на канале 4 (спектр 10) составило 17.8 нА; линия  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$ , спектр 10 — синхронное значение в момент сканирования линии  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$  на канале 4 (спектр 10) составило 67.4 нА. В ее интенсивности наблюдается спад (<10 нА) из-за уменьшения производительности генератора аэрозоля. Линия  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$ , спектр 10 — синхронное значение в момент сканирования линии  $\text{Sr}(460.7 \text{ нм})$  на канале 4 (спектр 10) составило 66.9 нА. Различие в 0.5 нА = 67.4–66.9 обусловлено небольшим снижением производительности генератора аэрозоля при переходе от длины волны 459.4 нм к 460.7 нм; на рисунке результаты этих измерений соответственно пронумерованы: 1, 2, 3, 4а, 4б, 4в, 4г.

На канале 4 выполнены измерения с такими же порядковыми номерами 1–4. Результаты этих измерений составили: 1.7 нА (темновой ток ФЭУ, спектр 14); 3.9 нА (фон пламени в окрестности длины волны 459.4 нм линии  $\text{Eu}$ , спектр 11); 1.8 нА (континуум в окрестности длины волны 459.4 нм линии  $\text{Eu}$ , спектр 9);  $I(\text{Eu}) = 60.0 \text{ нА}$  (интенсивность линии европия на длине волны 459.4 нм, спектр 10). Ее контур показан также отдельно на части (а) этого рисунка в увеличенном по длинам волн масштабе. Над контуром этой линии в качестве примера показаны два спектральных интервала с номерами 85 и 86, вырезаемые выходной щелью монохроматора МДР-23 в ходе ее сканирования. Общее число таких интервалов составило 851. Вертикальным пунктиром показана вторая точка синхронизации интенсивностей линии  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$  при ее сканировании на канале 4 и ее фотометрировании на канале 1. Синхронизированное значение

$I(\text{Eu}) = 60.0 \frac{76.4}{67.4} = 68.0 \text{ нА}$ .  $I(\text{Sr}) = 4.2 \text{ нА}$  (интенсивность линии стронция на длине волны 460.7 нм, спектр 10). Вертикальным пунктиром показана третья точка синхронизации интенсивностей линии  $\text{Sr}(460.7 \text{ нм})$  при ее сканировании на канале 4 и при фотометрировании линии  $\text{Eu}(459.4 \text{ нм})$  на канале 1. Синхронизированное значение  $I(\text{Sr}) = 4.8 \text{ нА}$  получено аналогичным образом (см. выше).  $I(\text{Eu}) = 49 \text{ нА}$  (интенсивность линии европия на длине волны 462.7 нм, спектр 10). Синхронизация не производилась, поскольку эта линия не использовалась в исследовании равновесия с участием  $\text{Eu}^+\text{ОН}$ .  $I(\text{Eu}) = 36 \text{ нА}$  (интенсивность линии европия на длине волны 466.2 нм, спектр 10). Синхронизация не производилась, поскольку эта линия не использовалась в исследовании равновесия с участием  $\text{Eu}^+\text{ОН}$ .



**Таблица 2.** Парциальные давления Eu и некоторых ионизированных составляющих продуктов сгорания пламен с присадками европия

Пла- мя	Равновесные парциальные давления (атм) $\times 10^{10}$													$\Delta_r H^\circ(T)$ , Дж/(моль К)	$\Delta_r H^\circ(0)$ , кДж/моль
	Eu	Eu <sup>+</sup>	e	NO <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Sr <sup>+</sup>	SrOH <sup>+</sup>	SrO <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	EuOH <sup>+</sup>		
20	21.6 <sup>a</sup>	5.90 <sup>a</sup>	140	0.401	10.7	1.29	0.350	0.156	2.47	0.280	–	–	143	18.619	67.0
20	23.6 <sup>b</sup>	5.90 <sup>a</sup>	152	0.367	11.7	1.41	0.382	0.143	2.26	0.257	–	–	157	18.619	65.0
21	326	42.1	419	0.054	16.2	0.989	0.060	0.250	1.78	0.103	10.3	10.9	371	18.710	71.6
21	369	42.1	475	0.048	18.4	1.12	0.068	0.221	1.57	0.090	9.05	9.64	431	18.710	68.2
22	149	33.5	405	0.353	23.2	2.50	0.329	0.280	2.46	0.255	12.7	13.5	368	18.846	71.6
22	155	33.5	423	0.338	24.2	2.61	0.344	0.268	2.36	0.244	12.2	12.9	388	18.846	70.4
22	140	34.0	375	0.381	21.4	2.32	0.305	0.285	2.50	0.259	13.7	14.6	333	18.846	74.1
22	146	34.0	391	0.365	22.4	2.42	0.318	0.272	2.40	0.248	13.1	14.0	352	18.846	72.9
23	360	77.1	520	0.184	21.8	1.72	0.114	0.610	3.71	0.282	10.2	13.5	438	18.897	78.1
23	437	77.1	631	0.152	26.4	2.09	0.138	0.503	3.06	0.232	8.39	11.1	559	18.897	72.6
23	322	69.5	517	0.186	21.7	1.71	0.113	0.553	3.37	0.255	10.2	13.6	443	18.897	75.5
23	391	69.5	627	0.153	26.3	2.08	0.138	0.456	2.78	0.210	8.44	11.2	563	18.897	70.1
7	22.8	9.13	191	1.61	19.9	3.90	1.80	0.135	2.28	0.427	–	–	203	18.801	70.4
7	15.8	9.13	133	2.33	13.8	2.70	1.25	0.194	3.29	0.615	–	–	135	18.801	79.5
20	40.1	7.67	199	0.281	15.3	1.85	0.499	0.087	1.37	0.156	11.2	–	196	18.619	65.8
20	44.1	7.67	219	0.255	16.8	2.03	0.550	0.079	1.24	0.141	10.1	–	219	18.619	63.4

<sup>a</sup> Парциальные давления атомов Eu и ионов Eu<sup>+</sup> получены из синхронных интенсивностей линий  $I(\text{Eu}) = 76.4$  нА и  $I(\text{Eu}^+) = 1.0$  нА (рис. 1, спектр 9, каналы, соответственно 1 и 4).

<sup>b</sup> Парциальное давление атомов Eu получено из синхронизированной к  $I(\text{Eu}^+) = 1.0$  нА интенсивности  $I(\text{Eu}) = 68.0$  нА (рис. 2, спектр 10, канал 4). Отметим, что значения  $\Delta_r H^\circ(0) = 67.0$  и  $65.0$  кДж/моль, найденные из слабой интенсивности  $I(\text{Eu}^+) = 1.0$  нА, мало отличаются от результатов повторного фотометрирования пламени 20 ( $65.8$  и  $63.4$  кДж/моль), табулированных в последних двух строках, соответствующих  $I(\text{Eu}^+) = 2.5$  нА; Среднее значение  $\Delta_r H^\circ(0) = 71.0 \pm 2.4$  (2.1σ).

где одним штрихом отмечены значения соответствующих величин, которые будут получены, а двумя – представленные в настоящей работе:  $f''(\text{Eu}) = 0.60$ ,  $f''(\text{Eu}^+) = 0.151$ ,  $[\Delta_r H^\circ(0)]'' = 71.0$  кДж/моль.

Интенсивности  $I(\text{Eu}^+)$  и  $I(\text{Eu})$ , измеренные одновременно на разных каналах (рис. 1, первая точка синхронизации спектров 9 на каналах 4 и 1), когда сканировался контур линии Eu<sup>+</sup>, являются синхронными и могут быть использованы непосредственно для определения  $P(\text{Eu}^+)$  и  $P(\text{Eu})$  с помощью уравнения Эйнштейна–Больцмана [11]. Интенсивности  $I(\text{Eu}^+)$  и  $I(\text{Eu})$ , измеренные только на канале 4 (рис. 1, спектр 9 и рис. 2, спектр 10), получены в разные моменты времени и должны быть сначала синхронизированы, после чего их можно также использовать для опре-

деления  $P(\text{Eu}^+)$  и  $P(\text{Eu})$ . Синхронизация корректирует интенсивность линий, полос и т.д., делая ее такой, как если бы она была измерена одновременно с другим спектром, полученным с предыдущим в разные моменты времени.

Синхронизация необходима для компенсации нестабильностей, неизбежно возникающих в любом эксперименте. Нестабильности могут быть кратковременными, которые называют флуктуациями, и продолжительными, называемые дрейфом. Флуктуации устраняются большей частью при фотометрировании спектра путем накопления сигнала, его цифровой фильтрации и гауссовой аппроксимации. Однако флуктуации с большим временным периодом, т.е. дрейф, остаются. Влияние дрейфа на результаты эксперимента устраняется с помощью синхронизации интен-

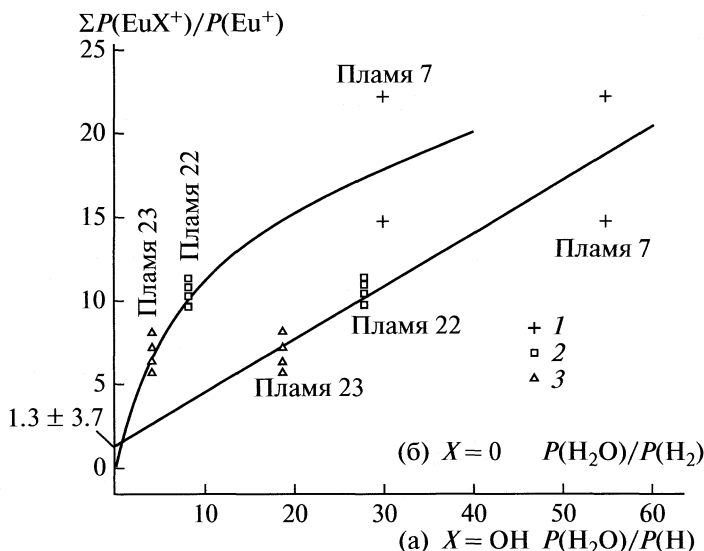
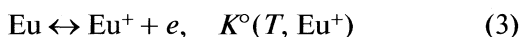


Рис. 3. Разбаланс электрического заряда  $\Sigma P(\text{EuX}^+)/P(\text{Eu}^+)$  в долях  $P(\text{Eu}^+)$  как функция состава продуктов сгорания набора изотермических пламен 7(1), 22(2) и 23(3).

сивностей спектра. На рис. 2 дан пример синхронизации величины  $I(\text{Eu}) = 60.0$  нА (канал 4, спектр 10) к моменту фотометрирования линии  $\text{Eu}^+$  (рис. 1, канал 4, спектр 9) — первая точка синхронизации. Синхронизированное значение  $I(\text{Eu})$ , использованное в расчете  $P(\text{Eu})$ , оказалось равным 68.0 нА.

Найденные из синхронных и синхронизированных (выделено курсивом) интенсивностей значения  $P(\text{Eu})$  и  $P(\text{Eu}^+)$ , представленные в табл. 2, использовались в расчете парциальных давлений электронов  $P(e)$  из равновесия



и ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{NO}^+$ , входящих в баланс электрического заряда в аналитической зоне наших пламен. Их парциальные давления вычислялись по термодинамическим функциям [17], а в расчете  $K^\circ(T, \text{Eu}^+)$  использовались спектроскопические данные для  $\text{Eu}$  и  $\text{Eu}^+$  [12]. В баланс кроме основных ионов ( $\text{Eu}^+$  и его соединения в пламени, обозначенные  $\text{EuX}_i^+$ ), ионизированных продуктов горения и электронов включены еще примесные:  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  и  $\text{SrO}^+$ , вместе с  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  — линии соответствующих металлов были также сфотометрированы, например линия  $\text{Sr}$  есть на рис. 2, канал 4, спектр 10.<sup>2</sup> Соответствующие этим ионам химические элементы присутствуют как примеси в препарате европия, который вводился в

пламя, а щелочные металлы еще и в бидистилляте, употребленном для приготовления рабочего раствора, причем один из них ( $\text{Na}$ ) в небольшом количестве обнаружен даже в атмосферном воздухе. В расчете парциальных давлений примесных ионов (табл. 2) использовались данные об их структуре и термодинамических свойствах [10, 11, 17, 19, 20]. Вкладом в баланс электрического заряда других ионов, например  $\text{H}_3\text{O}^+$ , содержание которых в пламенах как минимум на порядок меньше указанных в табл. 2, пренебрегалось. В расчете парциальных давлений излучателей  $\text{Eu}$ ,  $\text{Eu}^+$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  учитывалась реабсорбция их линий, которая была заметной только для  $\text{Eu}$  (459.4 нм) в восстановительных пламенах 21 и 23, в которых значения  $P(\text{Eu})$  увеличивались из-за нее не более чем на 6.5%. Влияние реабсорбции на расчет  $P(\text{Eu})$  практически не зависит от параметра уширения, поэтому его значение взято равным  $a = 1.0$  для всех линий, которые принимались синглетными без сверхтонкой и изотопической структур.

Без ионов  $\text{EuX}_i^+$ , образованных в пламенах, нельзя в их аналитической зоне сбалансировать электрический заряд, так как величина  $\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) \approx P(e)$  доминирует среди положительно заряженных частиц (табл. 2), подобно тому, как свободные электроны среди отрицательных. Следовательно, мы можем записать уравнение баланса электрического заряда в виде:

$$\begin{aligned} \Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) = & P(e) + P(\text{OH}^-) + P(\text{O}^-) + P(\text{O}_2^-) - \\ & - P(\text{NO}^+) - P(\text{Eu}^+) - P(\text{Sr}^+) - P(\text{SrOH}^+) - \\ & - P(\text{SrO}^+) - P(\text{Na}^+) - P(\text{K}^+) = YP(\text{Eu}^+), \end{aligned} \quad (4)$$

<sup>2</sup> Обнаружена также линия  $\text{Ca}$  (422.7 нм), однако из-за высоких потенциалов ионизации  $\text{Ca}$ ,  $\text{CaOH}$  и  $\text{CaO}$  — выше 5.5 эВ [11, 17, 18] в сравнении с  $\text{Sr}$ ,  $\text{SrOH}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  ионы  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaOH}^+$  и  $\text{CaO}^+$  в баланс не включены.

$$\text{где } Y \equiv \frac{1}{P(\text{Eu}^+)} [P(e) + P(\text{OH}^-) + P(\text{O}^-) + P(\text{O}_2^-) - P(\text{NO}^+) - P(\text{Eu}^+) - P(\text{Sr}^+) - P(\text{SrOH}^+) - P(\text{SrO}^+) - P(\text{Na}^+) - P(\text{K}^+)].$$

Для идентификации типа соединений  $\text{EuX}_i^+$  мы воспользовались законом действующих масс применительно к изотермической группе пламен 7, 22 и 23. На рис. 3 изображены две зависимости

$$\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) / P(\text{Eu}^+) = f[P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H})] \text{ (а) и}$$

$$\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) / P(\text{Eu}^+) = f[P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)] \text{ (б),}$$

первая из которых линейна и однородна (т.е. в пределах разброса точек проходит через начало координат), а вторая таковой не является. Это убедительно указывает на то, что в сумме  $\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) \approx P(\text{EuOH}^+)$  доминирует ионизированный моногидроксид  $\text{EuOH}^+$  ( $X_i = \text{OH}$ ), равновесие которого с продуктами горения, управляется реакцией (1), тепловой эффект которой, как показано ниже, относительно небольшой  $-71$  кДж/моль. Для пламен с близкими температурами, к которым относятся 7, 22 и 23, величина ее константы равновесия  $K^\circ(T)$ , слабо зависящей от  $T$  из-за малого значения энтальпии реакции (1), почти неизменна, поэтому функция

$$\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) / P(\text{Eu}^+) = K^\circ(T) \left[ \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H})} \right]$$

пропорциональна отношению  $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H})$ , что и наблюдается на графике (а) рис. 3. Зависимости, аргументы которых состоят из других комбинаций парциальных давлений продуктов сгорания, нелинейны и (или) неоднородны. Например, одна из них

$$\Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) / P(\text{Eu}^+) = f[P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)],$$

представленная на рис. 3б, соответствует случаю, когда доминировал бы ион  $\text{EuO}^+$  ( $X_i = \text{O}$ ), количество которого в пламени описывается равновесием реакции:



$$K^\circ(\text{EuO}^+, T), \Delta_r \Phi^\circ(\text{EuO}^+, T), \quad (5)$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{EuO}^+, 0), \Delta_r S^\circ(\text{EuO}^+, T).$$

Кроме оксида  $\text{EuO}^+$  мы проверили возможность существования в продуктах сгорания ионов  $\text{EuO}_2^+$ ,  $\text{EuH}^+$ ,  $\text{EuN}^+$ ,  $\text{EuC}^+$  и  $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ , ни одна из которых не дала положительных результатов в смысле их доминирования или хотя бы заметного вклада в баланс электрического заряда. Тем не менее, мы включили в (4) ион  $\text{EuO}^+$ , присутствие которого в наших пламенах считаем наиболее ве-

роятным после  $\text{EuOH}^+$ , поэтому рабочее уравнение выглядит как:

$$\begin{aligned} \Sigma_i P(\text{EuX}_i^+) &= P(\text{EuOH}^+) + P(\text{EuO}^+) = \\ &= YP(\text{Eu}^+). \end{aligned} \quad (4a)$$

Другими словами, мы решали систему уравнений с двумя неизвестными энтальпиями реакций (1) —  $\Delta_r H^\circ(0)$  и (5) —  $\Delta_r H^\circ(\text{EuO}^+, 0)$ :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H})} \right]_i \exp \left[ \frac{\Delta_r \Phi^\circ(T_i)}{R} \right] \exp \left[ -\frac{\Delta_r H^\circ(0)}{RT_i} \right] + \\ + \left[ \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)} \right]_i \exp \left[ \frac{\Delta_r \Phi^\circ(\text{EuO}^+, T_i)}{R} \right] \times \\ \times \exp \left[ -\frac{\Delta_r H^\circ(\text{EuO}^+, 0)}{RT_i} \right] = Y_i, \end{aligned} \quad (6)$$

где индекс  $i$  нумерует шестнадцать измерений в пяти пламенах, используемых в эксперименте. Результат ее решения методом Ньютона—Рафсона подтвердил вывод о доминировании среди положительных ионов частицы  $\text{EuOH}^+$ : вклад  $\text{EuO}^+$  в баланс электрического заряда в наших пламенах исчезающе мал ( $\ll 0.1\%$ ). Он не зависел от того, используется или нет в ходе решения регуляризация по Тихонову, а когда она применялась, — от значений ее параметров. Расчет  $\Delta_r \Phi^\circ(\text{EuO}^+, T)$  выполнен по оцененным параметрам иона  $\text{EuO}^+$  без учета состояний, связанных с возбуждением 4f-оболочки металла<sup>3</sup>, что не влияет на вывод о малом содержании  $\text{EuO}^+$  в пламенах. В связи с этим величина  $P(\text{EuO}^+)$  исключена из (6), что уменьшило число неизвестных до одной энтальпии  $\Delta_r H^\circ(0)$  реакции (1). Точность ее определения при этом не ухудшается, так как  $P(\text{EuO}^+) \ll P(\text{EuOH}^+)$ .

Значения  $P(\text{EuOH}^+) = \Sigma_i P(\text{EuX}_i^+)$ , рассчитанные из правой части (4) как остаток в балансе, представлены табл. 2. В ней же табулирована энтальпия  $\Delta_r H^\circ(0)$ , найденная методом III-го закона термодинамики, причем курсивом выделены ее значения, полученные из синхронизированных интенсивностей.

Приведенная энергия Гиббса  $\Phi^\circ(\text{EuOH}^+, T)$ , необходимая, чтобы определить  $\Delta_r H^\circ(0)$  методом III-го закона термодинамики, вычислялась по оцененным параметрам  $\text{EuOH}^+$ . При оценке мы исходили, что равновесная геометрическая структура ча-

<sup>3</sup> По аналогии с ионом  $\text{SrO}^+$  приняты следующие параметры  $\text{EuO}^+$ :  $T_0(^9\Pi) = T(^9\Sigma) = 0 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_0(^7\Pi) = T(^7\Sigma) = 1500 \text{ см}^{-1}$  (с учетом еще аналогии с  $\text{EuF}$  [21]),  $r_e(^9\Pi) = r_e(^7\Pi) = 0.212 \text{ нм}$ ,  $r_e(^9\Sigma) = r_e(^7\Sigma) = 0.201 \text{ нм}$  (как в  $\text{SrO}^+$ ),  $\omega_e(^9\Pi) = \omega_e(^7\Pi) = 564 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e(^9\Sigma) = \omega_e(^7\Sigma) = 609 \text{ см}^{-1}$  (из равенства силовых констант для  $\text{SrO}^+$  и  $\text{EuO}^+$ ). Параметры  $\text{SrO}^+$  взяты из [10].



стицы  $\text{Eu}^{2+}\text{OH}^-$  линейна, т.е.  $\angle \text{Eu}^{2+}-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{(\delta-1)+} = 180^\circ$ , поскольку химическая связь в ней ионная. Симметрия основного состояния должна быть  $X^8\Sigma$ , так как она состоит из ионов  $\text{Eu}^{2+}$  с полузаполненным остовом  $4f^7(^8S_{7/2})$  и  $\text{OH}^-$  с заполненной валентной оболочкой  $3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 ({}^1\Sigma)$ . Комбинация терма  ${}^8S_{7/2}$  катиона  $\text{Eu}^{2+}$  с  ${}^1\Sigma$  аниона  $\text{OH}^-$  однозначно дает симметрию  $X^8\Sigma$  иона  $\text{EuOH}^+$ . В оценке его межъядерных расстояний и частот колебаний ядер использовались параметры  $\text{EuF}$ ,  $\text{SrF}$ ,  $\text{SrOH}$  и  $\text{SrOH}^+$ . Оценка основана на близости значений  $r_0 = 0.2083$  нм ( $\text{EuF}$ ,  $X^9\Sigma$ , [21]) и  $r_0 = 0.2078$  нм ( $\text{SrF}$ ,  $X^2\Sigma$ , [17]),  $\Delta G_{1/2} = 493$   $\text{см}^{-1}$  ( $\text{EuF}$ ,  $X^9\Sigma$ , [21]) и  $\omega_e = 499.8$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\Delta G_{1/2} = 495.5$   $\text{см}^{-1}$  ( $\text{SrF}$ ,  $X^2\Sigma$ , [17]),  $D_0(\text{EuF}) = 540 \pm 8$  кДж/моль [22] и  $D_0(\text{SrF}) = 540 \pm 6$  кДж/моль [17].

Совпадение параметров  $\text{EuF}$  и  $\text{SrF}$  дает основание полагать, что значения  $r_0(\text{M}-\text{OH})$ ,  $r_0(\text{MO}-\text{H})$ ,  $\nu_1(\text{M}-\text{OH})$ ,  $\nu_2(2)$  и  $\nu_3(\text{MO}-\text{H})$  для молекул  $\text{EuOH}$  и  $\text{SrOH}$ , а также их ионов  $\text{EuOH}^+$  и  $\text{SrOH}^+$  не отличаются сильно, так как атом F и гидроксид OH изоэлектронны (последний в пределе объединенного атома становится фтором). Оценка параметров  $\text{SrOH}^+$ , выполненная в [9, 10], основана на экспериментальных данных для  $\text{SrOH}$  [19, 20]. Мы взяли  $r_0(\text{Eu}^+-\text{OH}) = 0.203(3)$  нм таким же, как аналогичное расстояние в  $\text{Sr}^+-\text{OH}$ , принятого в [9, 10] равным  $0.203(2)$  нм (так как энергия связи в  $\text{Eu}^+-\text{OH}$  почти такая же, как в  $\text{Sr}^+-\text{OH}$ ), увеличив неопределенность в оцениваемом параметре до  $0.003$  нм. Расстояние  $r_0(\text{Eu}^+\text{O}-\text{H}) = 0.0925(10)$  нм принято как в  $\text{SrO}-\text{H}$  [19], так как оно характеристично.

Аналогично выбрана частота  $\nu_3(\text{Eu}^+\text{O}-\text{H}) = 3700(100)$   $\text{см}^{-1}$ . Частота  $\nu_1(\text{Eu}^+-\text{OH}) = 550(30)$   $\text{см}^{-1}$ , оцененная по Бэджеру<sup>4</sup>, оказалась меньше  $\nu_1(\text{Sr}^+-\text{OH}) = 627$   $\text{см}^{-1}$  [23]. Погрешность  $\pm 30$   $\text{см}^{-1}$  в  $\nu_1(\text{Eu}^+-\text{OH})$  соответствует неопределенностям в коэффициентах формулы Бэджера (см. сноску) и в значении  $r_0(\text{Eu}^+-\text{OH})$ . Деформационные частоты  $\nu_2(\text{Eu}^+\text{OH}) = 320(40)$  также взяты ниже величины  $\nu_2(\text{Sr}^+\text{OH}) = 365(20)$  [10], поскольку значения  $\nu_2(\text{YbOH}$ ,  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$ ), лежащие от  $240$  до  $280$   $\text{см}^{-1}$  [5] оказались меньше  $\nu_2(\text{CaOH}$ ,  $X^2\Sigma$ ) =  $339(1)$   $\text{см}^{-1}$  [24]. Неопределенность в значении

$\nu_2(\text{Eu}^+\text{OH})$  принята  $\pm 40$   $\text{см}^{-1}$ , что вдвое больше, чем  $\pm 20$   $\text{см}^{-1}$  в  $\nu_2(\text{Sr}^+\text{OH})$ . В случае  $\text{SrOH}$  известны  $\nu_1(\text{Sr}-\text{OH}$ ,  $X^2\Sigma$ ) =  $522(3)$   $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_2(\text{SrOH}$ ,  $X^2\Sigma$ ) =  $360(3)$   $\text{см}^{-1}$  [19]. Принятое значение  $\nu_2(\text{Eu}^+\text{OH})$  находится, таким образом, в интервале от  $280$   $\text{см}^{-1}$ , прилекая к  $\nu_2(\text{YbOH}$ ,  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$ ), до  $360$   $\text{см}^{-1}$ , примыкая к  $\nu_2(\text{SrOH}$ ,  $X^2\Sigma$ ).

Из неопределенности в значениях параметров иона  $\text{EuOH}^+$  следует, что его приведенная энергия Гиббса и энтропия рассчитаны с точностью не хуже  $\pm 2$  Дж/(моль К). Она определяется погрешностями в расстояниях между ядрами и в частоте их колебаний. Сомневаться в симметрии основного терма  $X^8\Sigma$  и в линейности геометрии этого иона не приходится. В нем, вероятно, нет возбужденных электронных состояний<sup>5</sup> с энергией ниже  $20000$   $\text{см}^{-1}$ , так же как их нет, по мнению автора [21], в молекуле  $\text{EuF}$  за исключением тех, что связаны с возбуждением несвязывающего валентного электрона  $\sigma(6s)$ . В ионе  $\text{EuOH}^+$  такого электрона нет, а возбуждение его  $4f$ -остова требует больше энергии, чем в  $\text{EuF}$ . Термы, возникающие при переносе электрона с аниона на металл, неустойчивы, поэтому их вклад в термодинамические функции  $\text{EuOH}^+(\text{г})$  очень мал. Тогда при средней температуре эксперимента  $T_c = 2670$  К неопределенность  $S^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c)$  и  $\Phi^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c)$  составляет  $\delta S^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c) \approx \delta \Phi^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c) \approx (0.3^2 + 0.4^2 + 1.9^2 + 0.1^2)^{1/2} \approx \pm 2$  Дж/(моль К). Она включает величину  $\pm 0.3^2$ , связанную с неточностью вращательной постоянной из-за неопределенностей в межъядерных расстояниях, и слагаемые  $\pm 0.4^2$ ,  $\pm 1.9^2$  и  $\pm 0.1^2$ , которые обусловлены погрешностями в частотах  $\nu_1$ ,  $\nu_2(2)$  и  $\nu_3$  соответственно.

Значение (кДж/моль) энтальпии  $\Delta_r H^\circ(0) = 71.0 \pm \pm 6.9$  дает  $D_0(\text{Eu}^+-\text{OH}) = 423 \pm 7$  и  $\Delta_r H^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г})$

<sup>5</sup> Энергия возбуждения  $4f$ -оболочки на  $5d$ -орбиталь для свободного иона  $\text{Eu}^{2+}$  составляет как минимум  $\approx 34000$   $\text{см}^{-1}$ , а на  $6s$ -орбиталь еще больше,  $\sim 50000$   $\text{см}^{-1}$  [12]. В  $\text{Eu}^{2+}\text{OH}^-$  из-за поляризации анионом  $\text{OH}^-$  энергия перехода  $4f$ -электрона на несвязывающую  $\sigma(6s)$  орбиталь иона  $\text{Eu}^{2+}$  в составе молекулы по сравнению с его свободным состоянием понижается на величину  $(\alpha_{4f} - \alpha_{6s})e^2/(2r_0^4(\text{Eu}^{2+}-\text{OH}^-)) \approx 1200$   $\text{см}^{-1}$ , намного меньшую указанных энергий возбуждения. Поляризуемость  $\alpha_{4f} \approx 1.6$   $\text{Å}^3$  оценена нами по результатам работы [25]. В ней даны поляризуемости ионов  $\text{Ba}^{2+} (\approx 1.7$   $\text{Å}^3)$  и  $\text{Yb}^{2+} (\approx 1.4$   $\text{Å}^3)$ . Величина  $\alpha_{6s} \approx 1.27$   $\text{Å}^3$  принята равной эффективной поляризуемости иона  $\text{Sr}^+$  в составе молекул  $\text{Sr}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  и  $\text{O}$ ) [18]. Расстояние  $r_0(\text{Eu}^{2+}-\text{OH}^-) = 0.203$  нм было оценено ранее. Несмотря на приближенный характер такого расчета, можно утверждать, что в ионе  $\text{Eu}^{2+}\text{OH}^-$  нет возбужденных электронных термов с энергией ниже  $20000$   $\text{см}^{-1}$ .

<sup>4</sup> Расчет по формуле Бэджера  $k_e^{-1/3} = (0.1560664 \pm 0.0166)r_e - (0.0162578 \pm 0.00340)$ , в которой  $r_e \approx r_0 = 0.203$  нм, а значение силовой константы  $k_e$  в дин/см. Коэффициенты найдены по известным данным для фторидов, оксидов и гидроксидов Rb, Sr, Y, Eu и Gd. Для  $\text{SrOH}^+$  расчет по Бэджеру приводит к  $\nu_1(\text{Sr}^+-\text{OH}) = 570$   $\text{см}^{-1}$ , что ниже, чем в [23] –  $627$   $\text{см}^{-1}$ .

$0) = 339 \pm 7$ . В расчете использовались  $D_0(\text{H}-\text{OH}) = 494.044 \pm 0.22$  [17],  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}, \text{г}, 0) = 39.097 \pm 0.21$  [17],  $\Delta_f H^\circ(\text{Eu}, \text{г}, 0) = 175.73 \pm 0.84$  [26] и  $I_0(\text{Eu}) = 547.111 \pm 0.002$  ( $5.67045 \pm 0.00003$  эВ) [12].

Со знаком  $\pm$  в значениях  $D_0(\text{Eu}^+-\text{OH})$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, 0)$  дана итоговая ошибка, вычисленная как  $(2.4^2 + 3.7^2 + 5.3^2)^{1/2} \approx \pm 7$  кДж/моль. Она включает статистическую часть  $2.1\sigma(n=16) = \pm 2.4$  и погрешности, обусловленные неточностями сил осцилляторов отфотометрированных линий Eu и  $\text{Eu}^+$  ( $\pm 3.7$ ), рассчитанные по соотношению (2), и энтропии  $\text{EuOH}^+$  из-за неопределенностей в параметрах этого иона. Из-за последних погрешность в  $D_0(\text{Eu}^+-\text{OH})$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, 0)$  равна  $T_c \delta S^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c) = T_c \delta F^\circ(\text{EuOH}^+, \text{г}, T_c) \approx \pm 2 \times 2.67 \approx \pm 5.3$ .

Исследование равновесия (1) позволяет получить еще данные о нейтральном моногидроксидае (кДж/моль): энергии связи  $D_0(\text{Eu}-\text{OH}) = 389 \pm 11$  и энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(\text{EuOH}, \text{г}, 0) = -174 \pm 11$ , так как потенциал ионизации этого соединения  $I_0(\text{EuOH}) = 513 \pm 8$  ( $5.32 \pm 0.08$  эВ)<sup>6</sup> нам известен [27].

В семействе лантана элементы Yb и Eu характерны повышенной энергетической стабильностью 4f-остова, которая обусловлена, соответственно, полным и половинным его заполнением. Замкнутость 4f<sup>14</sup>-остова и валентной 6s<sup>2</sup>-оболочки иттербия делает его похожим по своему строению и свойствам на щелочноземельные элементы, конкретно на кальций, как в состоянии свободных атомов, так и в химических соединениях [3, 27]. Это подобие сохраняется до тех пор, пока в процессах с участием Yb и его соединений 4f<sup>14</sup>-остов сохраняется. Можно показать [27], что в определенной степени аналогичное сходство имеет место между Eu и Sr и их соединениями, пока 4f<sup>7</sup>-остов европия также сохраняется в процессах с его участием, а высокая мультиплетность 4f<sup>7</sup> не сказывается сильно на их характеристиках. В качестве примеров такого сходства, можно привести совпадение

<sup>6</sup>  $I_0(\text{EuOH})$  найден в [27] на основе внутримолекулярного эффекта Штарка, позволяющего при наличии необходимых спектроскопических данных в течение нескольких минут с помощью обычного калькулятора вычислить адиабатический потенциал ионизации ионной молекулы. Так для  $I_0(\text{EuOH}) = 5.67 - 0.26/(1.75 - 1) = 5.32 \pm 0.08$  эВ, где  $I_0(\text{Eu}) = 5.67$  эВ [12],  $E_0(\text{EuOH}) - E_0(\text{Eu}) = 2.07 - 1.81 = 0.26$  эВ [8, 12, 27] есть разность энергий термов  $B^9\Sigma$  молекулы  $\text{EuOH}$  и  $^{10}P_{9/2}$  атома Eu, являющегося продуктом адиабатической диссоциации моногидроксида  $\text{EuOH}(B^9\Sigma) \rightarrow \text{Eu}(^{10}P_{9/2}) + \text{OH}(X^2\Pi)$ ,  $\alpha'/\alpha'' = 1.75$  есть отношение эффективных поляризуемостей соответственно для  $B^9\Sigma$  и  $X^2\Pi$  состояний моногидроксида европия (подробности об этой методике, использующей внутримолекулярный эффект Штарка, даны в [3, 18, 28]). Отметим, что далеко в не каждом экспериментальном исследовании энергетики ионизации труднолетучих соединений достигается точность  $\pm 0.08$  эВ.

положения линий Eu и Sr (рис. 2, канал 4, спектр 10), а также спектры  $\text{EuOH}$  [8] и  $\text{SrOH}$  [11, 19, 20, 29] достаточно похожие между собой. Любопытно еще отметить совпадающие в пределах экспериментальных погрешностей значения констант равновесия реакции (1) и ей аналогичной с участием  $\text{SrOH}^+$ . Например, значение  $K^\circ(T) = 0.37$  получено в одном из измерений в пламени 21 при  $T = 2643$  К, а для такой же реакции с участием  $\text{SrOH}^+$  при  $T = 2620$  К величина  $K^\circ(T, \text{SrOH}^+) = 0.31$  [10]. Энергии связей в моногидроксидах европия и стронция ( $398 \pm 8$  кДж/моль [11]) также совпадают в пределах их доверительных интервалов. Перечень таких примеров можно продолжить. В связи с этим можно говорить о таком явлении, как физическое подобие валентных оболочек стронция (5s) и европия (6s). Несмотря на их определенные различия, например в количестве узлов волновых функций, энергетические характеристики этих оболочек как для свободных атомов и ионов, так и для соединений последних достаточно близки. Причина этого подобия, вероятно, лежит в одинаковых геометрических характеристиках 5s и 6s орбиталей, например, в расположении их главных радиальных максимумов электронных плотностей в связи с лантаноидным сжатием для европия.

Видим, что проявляется закономерность в свойствах элементов семейства лантана, заключающаяся в том, что по мере сжатия 4f<sup>n</sup>-остова в ряду  $\text{Ba}(4f^0)$ ,  $\text{La}$ , ...,  $\text{Eu}(4f^7)$ ,  $\text{Gd}$ , ...,  $\text{Yb}(4f^{14})$ ,  $\text{Lu}$  их свойства меняются так, как если бы мы следовали в обратном направлении в таблице Менделеева  $\text{Ba}(4f^0)$ ,  $\text{La}$ , ...,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Y}$ , ...,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sc}$ . Барий является точкой пересечения этих двух последовательностей: с одной стороны он, как хорошо известно, является щелочноземельным металлом, а с другой можно считать его принадлежащим в качестве нулевого элемента семейству лантана. Этими аналогиями в свойствах щелочноземельных металлов и элементов семейства лантана мы руководствовались в наших исследованиях моногидроксида  $\text{YbOH}$  в [3–5] и  $\text{EuOH}$  в этой работе.

Эксперимент, выполненный с 28 по 30 ноября 1996 года, проведен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-33590).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gurvich L.V., Bergman G.A., Gorokhov L.N. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 4. P. 1211.
2. Gurvich L.V., Bergman G.A., Gorokhov L.N. et al. // Ibid. 1997. V. 26. № 4. P. 1031.
3. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1429.
4. Беляев В.Н., Лебедева Н.Л. // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2176.

5. *Никифоров Д.Ю.* Энергетика излучательных и химических процессов с участием некоторых соединений иттербия и меди (CuCl, YbOH, YbO): Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Иваново: ИГХТУ, 2001.
6. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Никифоров Д.Ю. и др.* // Тез. докл. II-й Всерос. научно-технической конф. "Методы и средства измерений физических величин". Нижний Новгород: НГТУ, 18–19 июня 1997 года. Часть II. С. 20.
7. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Озерова В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 1088.
8. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Никифоров Д.Ю. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 1. С. 126.
9. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С.* // Там же. 1995. Т. 38. Вып. 1–2. С. 15.
10. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л.* // Там же. В печати.
11. *Беляев В.Н.* Определение радиационных и энергетических характеристик молекул оксидов и гидроксидов щелочноземельных металлов методом спектрофотометрии пламен: Дис...канд. физ.-мат. наук. Иваново: ИХТИ, 1986.
12. *Martin W.C., Zalubas R. and Hagan L.* Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements. NSRDS–NBS 60: Washington. DC. 1978.
13. *Пенкин Н.П., Горшков В.Н., Комаровский В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. Вып. 5. С. 803.
14. *Arnesen A., Hallin R., Nordlink C. E.a.* // Z. Phys. 1983. A310. № 4. S. 251.
15. *Karner G.* // Astron. Astrophys. 1982. V. 107. № 1. P. 161.
16. *Пенкин Н.П., Горшков В.Н., Комаровский В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. Вып. 4. С. 533.
17. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание // Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1978. Т. 1. 1981. Т. 3.
18. *Беляев В.Н., Готкис И.С., Лебедева Н.Л., Краснов К.С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. Вып. 6. С. 1441.
19. *Nakagawa J., Wormsbecher R.F. and Harris D.O.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 97. № 1. P. 37.
20. *Brazier C.R. and Bernath P.F.* // Ibid. 1985. V. 114. № 1. P. 163.
21. *Дмиргиев Ю.Н.* Электронные спектры молекул GdO и EuF: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1988.
22. *Kleinschmidt P.D., Lau K.H. and Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 1. P. 653.
23. *Partridge H., Langhoff S.R. and Bauschlicher C.W. (Jr).* // Ibid. 1986. V. 84. № 8. P. 4489.
24. *Hilborn R.C., Quingshi Z. and Harris D.O.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 97. № 1. P. 73.
25. *Виноградов А.В., Шевелько В.П.* // Тр. ордена Ленина Физического ин-та имени П.Н. Лебедева АН СССР по физике атомных столкновений и спектроскопии плазмы. 1980. Т. 119. С. 158.
26. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. // Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
27. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Никифоров Д.Ю.* // Тез. докл. Всероссийской конференции по Теоретической химии. Казань: Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КНЦ РАН. 6–9 октября 1997 года. С. 45.
28. *Gotkis I.S.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 16. P. 6086.
29. *Лебедева Н.Л., Беляев В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 6. С. 27.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:546.03

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СТАНДАРТНАЯ  
ЭНТРОПИЯ PdO(кр.)

© 2010 г. Н. Н. Смирнова\*, Т. А. Быкова\*, Н. А. Полотнянко\*\*,  
Н. Д. Шикина\*\*\*, И. Л. Ходаковский\*\*\*\*

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

\*\* Международный университет природы, общества и человека “Дубна”, Дубна, Московская область

\*\*\* Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии, Москва

\*\*\*\* Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва  
E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 12.10.2009 г.

Впервые в адиабатическом вакуумном калориметре в области 6.48–328.86 К изучена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^\circ = f(T)$  оксида палладия PdO(кр.). По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в области от  $T \rightarrow 0$  до 330 К, которые являются ключевыми величинами в различных термодинамических расчетах с участием соединений палладия. На основании анализа работ по определению термодинамических свойств PdO(кр.) рекомендованы значения абсолютной энтропии, а также стандартных энтальпии и функции Гиббса образования оксида палладия:  $S^\circ(298.15) = 39.58 \pm 0.15$  Дж/(К моль),  $\Delta_f H^\circ(298.15) = -112.69 \pm 0.32$  кДж/моль,  $\Delta_f G^\circ(298.15) = -82.68 \pm 0.35$  кДж/моль. Оценена устойчивость Pd(OH)<sub>2</sub> (аморфн.) по отношению к PdO(кр.).

Настоящее исследование – продолжение серии работ [1, 2], представляющих результаты определенных термодинамических свойств веществ в системах O–H–Pd. Для этих систем ключевыми величинами в различных термодинамических расчетах служат значения стандартных термодинамических функций для PdO(кр.), но, несмотря на это, к настоящему времени отсутствует значение стандартной энтропии PdO(кр.), наиболее надежное определение которой возможно по третьему закону термодинамики. В настоящей работе методом адиабатической калориметрии измерена низкотемпературная теплоемкость кристаллического оксида палладия в интервале температур 6.48–328.86 К и 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 330 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристика изученного образца.* В качестве образца использовали отечественный препарат марки “ч”, представляющий собой тонкозернистый порошок темно-коричневого цвета. Характеристика вещества, изученного методами рентгеновской дифрактометрии, аналитической электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии в сочетании со спектральным ме-

тодом, подробно описана в работе [3]. Отметим только, что суммарное содержание примесей в изученном образце не превышает 0.2 мол. %.

*Аппаратура и методика измерений.* Для изучения теплоемкости кристаллического PdO в области 6–330 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли при комнатной температуре до давления 40 кПа сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [4, 5]. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см<sup>3</sup>. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ( $R \cong 100$  Ом), прокалброванным в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения  $C_p^\circ$  эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2, а также температуры и энтальпии плавления *n*-гептана. В результате установили, что аппарату-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического PdO в Дж/(К моль),  $M = 122.4194$  г/моль

$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$
Серия 1		19.17	0.4670	72.18	10.76	151.68	24.19	229.36	33.54	302.69	38.94
6.48	0.0290	19.86	0.5076	75.23	11.39	155.22	24.64	232.91	33.99	306.03	39.17
6.97	0.0349	21.69	0.6259	78.29	11.99	158.78	25.05	236.45	34.20	309.36	39.41
7.47	0.0395	24.49	0.8715	82.31	12.87	162.33	25.57	239.99	34.57	312.67	39.67
7.95	0.0470	27.31	1.244	85.15	13.51	165.88	26.08	243.52	34.74	315.96	39.84
8.40	0.0560	30.15	1.721	Серия 4		169.44	26.51	247.05	35.00	319.24	40.13
8.87	0.0653	33.03	2.273	86.16	13.80	172.99	27.07	250.57	35.33	322.39	40.26
9.35	0.0747	35.94	2.834	90.05	14.55	Серия 5		254.09	35.54	325.64	40.54
9.92	0.0917	38.87	3.420	93.59	15.32	175.28	27.32	257.60	35.81	328.86	40.75
Серия 2		41.64	4.002	97.13	15.92	179.14	27.69	261.10	36.05	Серия 8	
9.84	0.0893	44.42	4.631	100.66	16.54	182.69	28.25	264.59	36.38	195.50	29.89
10.34	0.101	47.40	5.333	104.19	17.10	186.26	28.70	Серия 7		199.34	30.37
10.83	0.112	50.40	5.923	107.73	17.75	189.82	29.13	268.33	36.55	Серия 9	
11.37	0.126	Серия 3		111.27	18.32	193.39	29.61	272.04	36.78	206.87	31.13
12.61	0.160	45.57	4.831	114.81	18.88	196.96	30.09	275.50	37.02	210.70	31.59
13.34	0.182	48.37	5.471	118.35	19.47	200.54	30.36	278.95	37.23	214.26	32.01
14.15	0.209	51.37	6.189	121.89	19.96	204.11	30.87	282.38	37.46	217.82	32.35
14.92	0.239	54.38	6.920	125.44	20.49	207.68	31.35	285.80	37.72	221.37	32.67
15.66	0.2782	57.40	7.571	128.98	21.01	Серия 6		289.21	37.87	224.92	33.16
16.39	0.3164	60.43	8.259	132.52	21.47	214.87	32.00	292.60	38.20	228.47	33.46
17.10	0.3570	63.25	8.878	140.70	22.63	218.69	32.42	295.98	38.48	232.01	33.87
17.81	0.3921	66.08	9.491	144.58	23.14	222.25	32.87	299.34	38.69	235.55	34.10
18.50	0.4247	69.13	10.15	148.13	23.70	225.81	33.23				

ра и методика измерений позволяют получать  $C_p^\circ$  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; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью  $\pm 0.01$  К в соответствии с МТШ-90.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

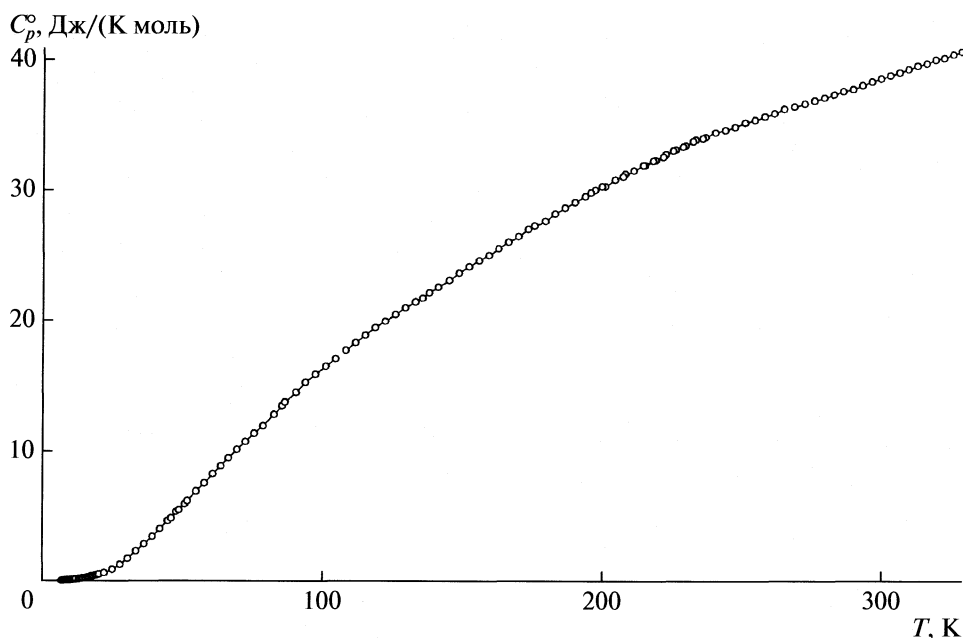
**Теплоемкость.** Теплоемкость оксида палладия изучена в девяти сериях, в результате которых измерено 127 экспериментальных значений  $C_p^\circ$  (табл. 1). Полученные данные вместе со сглаженной кривой приведены на рисунке. Как видно из рисунка, теплоемкость оксида палладия монотонно возрастает в области температур от 6.48 до 328.86 К, не проявляя каких-либо аномалий. Сглаживание экспериментальных значений  $C_p^\circ$  проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значе-

ний  $C_p^\circ$  от соответствующей сглаженной кривой  $C_p^\circ = f(T)$  не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии исследуемого соединения проводили путем численного интегрирования усредненных кривых  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно. Функцию Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца при соответствующей температуре. Результаты расчетов вместе со сглаженными значениями теплоемкости для области 0–330 К приведены в табл. 2.

При 298.15 К функции имеют следующие значения:  $C_p^\circ(298.15) = 38.61 \pm 0.10$  Дж/(К моль),  $S^\circ(298.15) = 39.58 \pm 0.15$  Дж/(К моль).

Необходимые для указанных расчетов значения теплоемкости кристаллического оксида палладия ниже области измерений получали экстра-



Теплоемкость PdO(кр.) в интервале 6.48–328.86 К.

поляцией к 0 К экспериментальных значений теплоемкости по функции теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T).$$

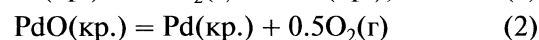
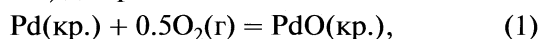
Коэффициент  $n = 6$  и характеристическую температуру Дебая  $\Theta_D = 351.79$  К подбирали таким образом, чтобы уравнение воспроизводило экспериментальные значения теплоемкости от 7 до 11 К с погрешностью, не превышающей 2.0%. При этом считали, что и при более низких температурах полученное уравнение описывает теплоемкость исследуемого соединения с той же погрешностью.

*Термодинамические свойства PdO(кр.).* Определенное в настоящей работе значение  $S^\circ(298.15) = 39.58 \pm 0.15$  Дж/(К моль) может быть сопоставлено с величиной  $S^\circ(298.15) = 37.1 \pm 4.0$  Дж/(К моль), вычисленной авторами по результатам высокотемпературных экспериментальных данных для равновесий в системе O–Pd на основании данных [6].

Оцененные значения  $S^\circ(298.15)$  для PdO(кр.), приведенные в справочниках [7, 8, 9] ( $38.9 \pm 4.2$ , 39.3 и 36.0 Дж/(К моль)), хорошо согласуются с величиной, определенной в настоящей работе. Однако они существенно отличаются от значения  $S^\circ(298.15)$  для PdO(кр.), выбранного авторами [10] ( $55.2$  Дж/(К моль)) по оценке работы [11].

На основании уравнений температурных зависимостей  $\Delta_r G^\circ(298.15, \text{PdO, кр.})$ , опубликованных

в работах [6, 12–20], можно рассчитать значения  $\Delta_r H^\circ(298.15)$  для реакций



по второму закону термодинамики (результаты расчетов представлены в табл. 3). Используя результаты экспериментальных исследований [6, 12–20], рекомендованное в настоящей работе значение  $S^\circ(298.15) = 39.58 \pm 0.15$  Дж/(К моль) для PdO(кр.), уравнения температурной зависимости теплоемкости и значения энтропии для Pd(кр.) [21] и O<sub>2</sub>(г) [3], а также полученную автоами зависимость  $C_p^\circ = f(T)$  для PdO(кр.)

$$C_p^\circ, \text{ Дж/(К моль)} = 3Rn(1 - 0.23 \times 10^5 T^{-2}) + 4.93 \times 10^{-3} T \quad (289-1065 \text{ К}),$$

находим значения энтальпий реакций синтеза (1) и разложения (2) оксида палладия  $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К})$  по третьему закону термодинамики (табл. 3). На основании данных табл. 3 получаем следующие средние значения: для реакции (1):  $\Delta_r H^\circ(298.15) = \Delta_r H^\circ(298.15) = -112.61 \pm 1.0$  кДж/моль (по данным [6, 13–15]); для реакции (2):  $\Delta_r H^\circ(298.15) = 112.75 \pm 0.5$  кДж/моль (по данным [17, 18]). В расчеты средних значений не были включены результаты работ [12, 16, 19, 20], которые дают различие в значениях энтальпий реакций по второму и третьему законам более 5 кДж/моль.

Учитывая, что  $\Delta_r H^\circ(298.15, \text{PdO, кр.}) = -\Delta_r H^\circ(298.15)$  для реакции (2), получаем средневзвешенное значение  $\Delta_r H^\circ(298.15) = -112.69 \pm 0.32$  кДж/моль по данным для реакций (1) и (2).

Таблица 2. Термодинамические функции кристаллического PdO,  $M = 122.4194$  г/моль,  $p = 0.1$  МПа

$T, K$	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
5	0.0113	0.000014	0.00372	0.00000453
10	0.0910	0.000233	0.0300	0.0000671
15	0.2430	0.00104	0.0944	0.000375
20	0.5140	0.003127	0.2030	0.000932
25	0.9362	0.006432	0.3551	0.002446
30	1.695	0.01301	0.5900	0.004689
35	2.662	0.02370	0.9199	0.008474
40	3.651	0.03950	1.340	0.01409
45	4.698	0.06030	1.830	0.02200
50	5.870	0.08670	2.385	0.03252
60	8.145	0.1570	3.659	0.06258
70	10.30	0.2492	5.077	0.1062
80	12.43	0.3629	6.592	0.1645
90	14.50	0.4977	8.178	0.2383
100	16.41	0.6524	9.806	0.3282
110	18.13	0.8253	11.45	0.4344
120	19.67	1.014	13.10	0.5572
130	21.13	1.218	14.73	0.6963
140	22.54	1.437	16.35	0.8517
150	23.93	1.669	17.95	1.023
160	25.29	1.915	19.54	1.211
170	26.60	2.175	21.11	1.414
180	27.90	2.447	22.67	1.633
190	29.18	2.733	24.21	1.867
200	30.41	3.031	25.74	2.117
210	31.52	3.340	27.25	2.382
220	32.61	3.661	28.74	2.662
230	33.61	3.992	30.21	2.957
240	34.49	4.333	31.66	3.266
250	35.26	4.682	33.09	3.590
260	35.97	5.038	34.48	3.928
270	36.64	5.401	35.85	4.279
273.15	36.85	5.517	36.28	4.393
280	37.32	5.771	37.20	4.645
290	38.02	6.147	38.52	5.023
298.15	38.61	6.460	39.58	5.341
300	38.74	6.531	39.82	5.415
310	39.46	6.922	41.10	5.820
320	40.15	7.320	42.37	6.237
330	40.69	7.643	43.36	6.580

**Таблица 3.** Результаты определения энтальпий реакций с участием PdO(кр.)

T, К	-Δ <sub>r</sub> H°(298.15), кДж/моль		Ссылка
	II закон	III закон	
Реакция (1), метод ЭДС			
1000–1140	118.91	113.46	[12]
850–1103	114.62	112.97	[13]
830–1020	112.56	112.43	[14]
700–1060	115.46	112.31	[15]
935–1143	117.70	112.71	[16]
728–1198	115.80	112.74	[6]
Реакция (2), метод термической диссоциации			
1020–1120	-110.77	-112.80	[17]
825–1145	-111.34	-112.69	[18]
909–1016	-119.08	-114.00	[19]
962–1145	-118.42	-113.16	[20]

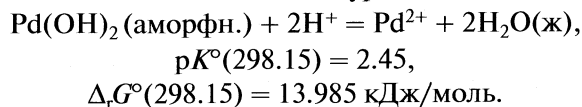
Это значение можно сопоставить с полученным экспертами справочника [7]: Δ<sub>r</sub>H°(298.15, PdO, кр.) = -115.478 ± 3.3 кДж/моль.

Рекомендованным в настоящей работе значения абсолютной энтропии и энтальпии образования PdO(кр.) при 298.15 К соответствуют значения Δ<sub>r</sub>S°(298.15, PdO, кр.) = -100.6 ± 0.2 Дж/(К моль) и Δ<sub>r</sub>G°(298.15, PdO, кр.) = -82.68 ± 0.35 кДж/моль.

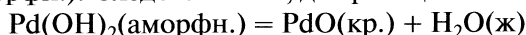
Авторы [6] по результатам собственных электрохимических измерений вычислили по второму закону термодинамики для PdO(кр.) Δ<sub>r</sub>H°(298.15) = -116.9 кДж/моль. Однако неясно, почему вместо этой величины в качестве принятого значения ими приводится Δ<sub>r</sub>H°(298.15) = -117.42 кДж/моль. Эти величины, как и рекомендованное нами значение Δ<sub>r</sub>H°(298.15) = -112.69 ± 0.32 кДж/моль, существенно отличаются от принятого в [10]: Δ<sub>r</sub>H°(298.15) = -85.35 кДж/моль по данным [22]. Очевидно, в работе [10] сделана грубая систематическая ошибка – вместо Δ<sub>r</sub>H°(298.15, PdO, кр.) принято значение Δ<sub>r</sub>G°(298.15, PdO, кр.).

Интересно оценить устойчивость Pd(OH)<sub>2</sub> (аморфн.) по отношению к PdO(кр.). В работе [23] сделана попытка определения растворимости кристаллического PdO в водных растворах в интервале температур 298.15–358.15 К. Однако скорость растворения и растворимость PdO(кр.) оказались очень низкими. Поэтому в [23] была изучена растворимость аморфного гидроксида палладия в водных растворах NaClO<sub>4</sub> (298.15 и 343.15 К; I = 0.1, 0.5 и 1.0) и KCl (298.15, 313.15, 328.15, 343.15 и 358.15 К; I = 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0). Было показано, что при 298.15 К равновесие между растворами и

Pd(OH)<sub>2</sub> (аморфн.) устанавливалось со стороны как пересыщенных, так и ненасыщенных растворов в течение 2–3 недель. Анализ полученных результатов измерений растворимости в интервале pH от 0 до 12 показал, что растворимость аморфного гидроксида палладия в кислых растворах при 298.15 К можно описать уравнением:

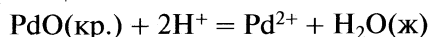


Используя значения Δ<sub>r</sub>G°(298.15) = -237.140 ± 0.040 кДж/моль для H<sub>2</sub>O(ж) и Δ<sub>r</sub>G°(298.15) = 175.8 ± 1.0 кДж/моль для Pd<sup>2+</sup>(р-р) [1], получаем Δ<sub>r</sub>G°(298.15) = -312.6 кДж/моль для Pd(OH)<sub>2</sub> (аморфн.). Следовательно, для реакции:



значение Δ<sub>r</sub>G°(298.15) = -9.223 кДж/моль, а растворимость PdO(кр.) при 298.15 К должна быть на 1.6 порядка ниже растворимости Pd(OH)<sub>2</sub>(аморфн.). Аморфный гидроксид палладия в системе O–H–Pd является, таким образом, метастабильной фазой по отношению PdO(кр.), однако скорость реакции его дегидратации, по-видимому, чрезвычайно низка даже при температурах, достигающих 358.15 К.

Для реакции:



имеем Δ<sub>r</sub>G°(298.15 К) = 23.343 ± 1.0 кДж/моль и pK°(298.15) = 4.1 ± 0.2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходаковский И.Л., Полотнянко Н.А., Криставчук А.В.* // Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН". 2007. Т. 25. № 1. С. 21.
2. *Криставчук А.В., Осадчий Е.Г., Ходаковский И.Л.* // Сборник научных трудов кафедры химии, геохимии и космохимии университета "Дубна", В печати.
3. *Ходаковский И.Л., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А. и др.* // Геохимия. В печати.
4. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
5. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
6. *Nell J., O'Neill H.St.C.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 14. P. 2487.
7. Термические константы веществ. Справочник // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. Вып. VI.
8. *Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.* // Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1977. 861 p.
9. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.



10. *Sassani D.C., Shock E.L.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. P. 2643.
11. *Latimer W.M.* // *Oxidation Potentials*, 2nd ed. New Jersey: Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1952.
12. *Kleykamp H.* // *Z. Physik. Chem. (Frankfurt).* 1970. B. 71. S. 142.
13. *Fouletier J., Vitter G., Kleitz M.* // *J. Appl. Elektrochem.* 1975. V. 5. P. 111.
14. *Левицкий В.А., Нарчук П.Б., Ковба М.Л., Сколиц Ю.Я.* // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 10. С. 2405.
15. *Mallika C., Sreedharan O.M., Granamoorthy J.B.* // *J. Less-Common Metals.* 1983. V. 95. № 2. P. 213.
16. *De Bruin H.J., Badwal S.P.S* // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 34. P. 133.
17. *Schmahl N.G., Minzl E.* // *Z. Physik. Chem. (Frankfurt).* 1965. B. 34. S. 142.
18. *Bell W.E., Inyard R.E., Tagami M.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 11. P. 3735.
19. *Warner J.S.* // *J. Electrochem. Soc.* 1967. V. 114. № 1. P. 68.
20. *Bajer G., Wiedemann H.G.* // *Thermochim. Acta.* 1975. V. 11. N 1. P. 79.
21. *Pankratz L.B.* *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides.* U.S. Bur. Mines. 1982. № 672. 509 p.
22. *Wohler L., Jochum N.* // *Z. Phys. Chem. H.* 1935. B. 167. S. 167.
23. *Middlesworth J.M., Wood S.A.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 1751.

УДК: 541.11:536.7

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ с L-ГЛУТАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2010 г. Г. Г. Горболетова, С. Н. Гридчин, А. А. Луценко

*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: gorboletova@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с растворами L-глутамината прямым калориметрическим методом при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 ( $\text{KNO}_3$ ). Проведена строгая математическая обработка экспериментальных данных с учетом одно-временного протекания нескольких процессов по универсальной программе RRSU. Из калориметрических измерений рассчитаны тепловые эффекты образования комплексов  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$ . Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены стандартные значения тепловых эффектов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином. Получена полная термодинамическая характеристика ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) процессов комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин.

Обзор литературных данных показал, что ион меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) образует с L-глутамином ( $\text{L}^-$ ) комплексные частицы состава  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$ . Константы устойчивости комплексов в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин определены рядом авторов при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами. Для сравнения результатов по константам устойчивости, определенным в различных концентрационных условиях, значения констант пересчитаны нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [1]. Анализ полученных величин показал, что хорошо согласуются между собой константы устойчивости комплексов  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuL}_2$ , приведенные в работах [2–7]. Все работы выполнены на достаточно высоком экспериментальном уровне. Значения термодинамических констант устойчивости рассчитывались нами как среднеарифметические величины по результатам работ [2–7] и было получено:

$$\lg \beta^\circ(\text{CuL}^+) = 8.19 \pm 0.03,$$

$$\lg \beta^\circ(\text{CuL}_2) = 14.86 \pm 0.07.$$

В дальнейшем для расчета равновесных концентраций частиц, образующихся при проведении калориметрических опытов, нами использовались значения концентрационных констант устойчивости комплексов аминокислоты с  $\text{Cu}^{2+}$ , пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в работе [8].

В литературе были найдены две работы по определению тепловых эффектов комплексообразования в системе медь (II)–L-глутамин. Авто-

ры [5] определили энтальпию и энтропию процессов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином калориметрическим методом при 25°C. Постоянная ионная сила 0.2 М поддерживалась раствором KCl. Было получено:  $\Delta H(\text{CuL}^+) = -23.6$  кДж/моль,  $\Delta H(\text{CuL}_2) = -49.1$  кДж/моль,  $\Delta S(\text{CuL}^+) = 66.9$  Дж/(моль К),  $\Delta S(\text{CuL}_2) = 103.3$  Дж/(моль К). В работе [3] калориметрическим методом изучили процессы комплексообразования меди (II) с L-глутамином при постоянной ионной силе 0.1 М ( $t = 25^\circ\text{C}$ ) и получили следующие величины:  $\Delta H(\text{CuL}^+) = -19.8$  кДж/моль,  $\Delta H(\text{CuL}_2) = -42.3$  кДж/моль,  $\Delta S(\text{CuL}^+) = 79$  Дж/(моль К),  $\Delta S(\text{CuL}_2) = 124$  Дж/(моль К).

Имеющиеся в литературе данные по теплотам комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин немногочисленны и противоречивы. Расхождение в определении тепловых эффектов образования частицы  $\text{CuL}_2$  составляет ~7 кДж/моль. Влияние концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования не изучено.

Цель настоящей работы – определение тепловых эффектов образования комплексов меди (II) с L-глутамином прямым калориметрическим методом при 298.15 К и различных значениях ионной силы; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин.

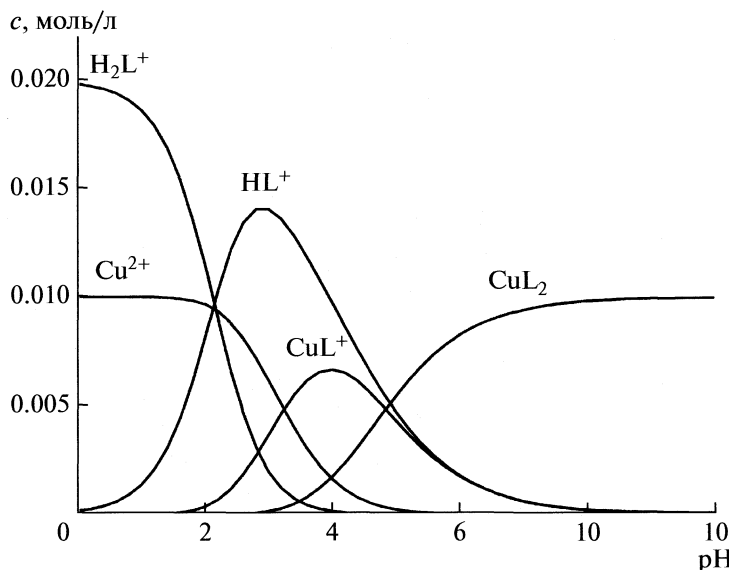


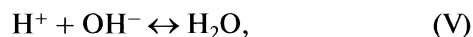
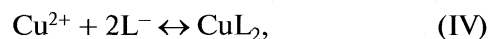
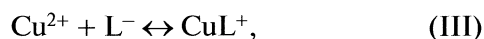
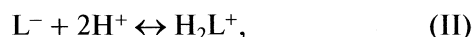
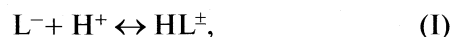
Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин (298,15 К,  $I = 0.5$ ) при соотношении  $M : L = 1 : 2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты смешения и разведения измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [9]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали L-глутамин марки “х.ч.” фирмы “Reanal” (Венгрия). Препарат дальнейшей очистке не подвергался. Перед взятием навески аминокислоту высушивали до постоянной массы при 343 К. Растворы L-глутамин готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном дистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Концентрацию раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  определяли комплексонометрически и иодометрически. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный из дистиллята  $\text{KNO}_3$ . Для опытов использовали реактив КОН квалификации “х.ч”. Бескарбонатную щелочь готовили по методике [10]. Опыты проводили при 298,15 К и значениях ионной силы 0,5, 1,0, 1,5. Величины pH контролировали с помощью pH-метра. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $1 \times 10^{-5}$  г. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали по программе RRSU [11]. Для расчета доверительного интервала среднего значения  $\Delta H$  из трех–четырёх параллельных опытов критерий Стьюдента взят при доверительной вероятности 0,95.

При использовании рассчитанных нами величин концентрационных констант комплексообразования построена диаграмма равновесий в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин (рис. 1).

В водном растворе, содержащем ион  $\text{Cu}^{2+}$  и L-глутамин, возможно протекание следующих процессов:



Как показал расчет равновесного состава растворов при различных соотношениях иона металла и лиганда, можно провести независимое определение тепловых эффектов образования частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$ .

Тепловой эффект образования частицы  $\text{CuL}_2$  определяли в интервале pH 9,8–8,8 при соотношении концентраций  $c_{\text{Me}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 4$ . В качестве калориметрической жидкости выступал раствор L-глутамин с концентрацией 0,03000 моль/л объемом 39,86 мл. В стеклянную ампулу вводили точную навеску раствора нитрата меди (исходная концентрация 1,0437 моль/кг раствора). Концентрация раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в калориметрической ячейке после разрушения ампулы составляла  $\sim 7,5 \times 10^{-3}$  моль/л. Были также измерены теплоты разведения раствора нитрата меди в растворах фоновых электролита  $\text{KNO}_3$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Измерение энтальпий образования частицы  $\text{CuL}^+$  проводили при двух соотношениях металл : ли-

**Таблица 1.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0437 моль/кг раствора) с раствором L-глутамина (0.03000 моль/л)

$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{dil}}H_1$	$-\Delta_rH(\text{CuL}_2)$
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5$				
0.29005	55840	0.29030	2520	53300
0.28995	55630	0.29015	2520	53090
0.29000	55880	0.29030	2590	53340
0.28995	55760			53220
			(2540 ± 100)	(53240 ± 200)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0$				
0.28995	58920	0.29010	4180	54750
0.29000	58900	0.28980	4190	54730
0.29005	58690	0.29025	4150	54520
			(4170 ± 100)	(54670 ± 320)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.5$				
0.29020	58920	0.29020	4280	54690
0.28995	59155	0.29020	4200	54925
0.29010	59050	0.28990	4200	54820
			(4230 ± 110)	(54810 ± 310)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

ганд. При соотношении  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} \sim 1 : 1$  измеряли тепловые эффекты взаимодействия раствора нитрата меди (~0.39 г, исходная концентрация 1.0437 моль/кг раствора), находящегося в ампуле, с раствором L-глутамина концентрации 0.01 моль/л в интервале рН 9.7–4.1. Концентрация раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в калориметрической ячейке после разрушения ампулы составляла  $\sim 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Были измерены также теплоты разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

С целью определения теплового эффекта образования комплекса  $\text{CuL}^+$  при соотношении  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} \sim 1 : 2.5$  ампулу с точной навеской раствора нитрата меди (~0.29 г, концентрации 1.0437 моль/кг раствора) разбивали в раствор L-глутамина концентрации 0.02 моль/л объемом 39.86 мл ( $\Delta\text{pH}$  9.8–5.1). Теплоты разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электролита были измерены ранее при определении энтальпий образования комплекса  $\text{CuL}_2$ . Значения тепловых эффектов смешения приведены в табл. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты образования комплексов в системе медь (II)–L-глутамин с учетом протекающих процессов (I)–(VI) можно рассчитать по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = & \Delta_rH(\text{CuL}^+)\alpha(\text{CuL}^+) + \\ & + \Delta_rH(\text{CuL}_2)\alpha(\text{CuL}_2) + \Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^{\pm})\alpha(\text{HL}^{\pm}) + \\ & + \Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)\alpha(\text{H}_2\text{L}^+) + \\ & + \Delta_rH(\text{CuOH}^+)\alpha(\text{CuOH}^+) + \Delta_rH_w\alpha(\text{OH}^-), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект смешения растворов L-глутамин и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе фонового электролита;  $\Delta_rH(\text{CuL}^+)$ ,  $\Delta_rH(\text{CuL}_2)$  – тепловые эффекты реакций образования комплексов  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  соответственно;  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^{\pm})$  – энтальпии ступенчатой диссоциации L-глутамин [12];  $\Delta_rH(\text{CuOH}^+)$  – тепловой эффект образования гидроксокомплекса  $\text{Cu}^{2+}$  состава 1 : 1;  $\Delta_rH_w$  – теплота образования воды в растворе  $\text{KNO}_3$  [13];  $\alpha(\text{CuL}^+)$ ,  $\alpha(\text{CuL}_2)$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ ,  $\alpha(\text{HL}^{\pm})$ ,  $\alpha(\text{CuOH}^+)$ ,

**Таблица 2.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0437 моль/кг раствора) с раствором L-глутамина (0.009110 моль/л)

$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_2$	$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{dil}}H_2$	$\alpha(\text{CuL}^+)$	$-\Delta_rH(\text{CuL}^+)$
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5$					
0.39090	11700	0.39000	2700	0.4378	22410
0.39035	11780	0.39045	2680	0.4382	22570
0.39005	11590	0.39005	2690	0.4385	22120
0.38965	11630			0.4388	22180
			(2690 ± 100)		(22320 ± 280)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0$					
0.39030	13150	0.39050	4150	0.4334	21980
0.39015	13210	0.39030	4160	0.4334	22120
0.38970	13140	0.39025	4060	0.4336	21950
			(4120 ± 140)		(22010 ± 260)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.5$					
0.39015	13650	0.39050	4220	0.4303	22480
0.39015	13650	0.39035	4300	0.4303	22500
0.39000	13530	0.39050	4380	0.4303	22200
			(4300 ± 200)		(22400 ± 410)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

$\alpha(\text{OH}^-)$  – полнота протекания соответствующих реакций.

При изучении бикоординированного комплекса концентрационные условия проведения опытов были подобраны таким образом, чтобы достичь максимального выхода частицы  $\text{CuL}_2$ , а поправки на тепловые эффекты побочных процессов свести к минимуму. Расчет равновесного состава системы по программе RRSU показал, что при выбранных концентрационных условиях  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 4$  медь связывается в комплекс  $\text{CuL}_2$  на 99.9%, а вкладом остальных процессов в измеряемый тепловой эффект можно пренебречь. Таким образом, тепловой эффект образования  $\text{CuL}_2$  рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_rH_{\text{CuL}_2} = (\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1/\alpha_{\text{CuL}_2}), \quad (2)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_1$  – тепловой эффект смешения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и L-глутамин;  $\Delta_{\text{dil}}H_1$  – тепловой эффект разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе фонового электролита (табл. 1). Тепловые эффекты образования комплекса  $\text{CuL}_2$  приведены в табл. 1.

При взаимодействии раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с раствором L-глутамин (рН 9.7) при соотношении

реагентов 1 : 1 в основном протекал процесс образования комплекса  $\text{CuL}^+$ . Как показал расчет равновесного состава растворов до и после проведения калориметрического опыта, ион меди (II) в данных условиях вступал в реакцию комплексообразования на 44%. При повышении значения рН раствора L-глутамин с целью увеличения  $\alpha(\text{CuL}^+)$  в растворе выпадали осадки. Также в системе протекали процессы образования комплекса  $\text{CuL}_2$  и диссоциации цвиттер-иона L-глутамин ( $\alpha$  соответственно 2 и 4%). Вклад тепловых эффектов остальных процессов был пренебрежимо мал. Таким образом, тепловой эффект образования комплекса  $\text{CuL}^+$  при соотношении  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 1$  рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_rH_{\text{CuL}^+} = (\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2 - \alpha_{\text{CuL}_2}\Delta_rH_{\text{CuL}_2} - \alpha_{\text{HL}^+}\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^+})/\alpha_{\text{CuL}^+}, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_2$  – тепловой эффект смешения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и L-глутамин;  $\Delta_{\text{dil}}H_2$  – тепловой эффект разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе фонового электролита (табл. 2). Результаты расчета приведены в табл. 2.

**Таблица 3.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0437 моль/кг раствора) с раствором L-глутамина (0.02187 моль/л)

$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_3$	$\alpha(\text{CuL}^+)$	$-\Delta_rH(\text{CuL}^+)$
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5$			
0.28980	38730	0.4833	22760
0.29015	38720	0.4846	22830
0.28995	38630	0.4838	22600
			(22730 ± 310)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0$			
0.28975	41290	0.4811	23000
0.29030	41160	0.4832	23000
0.28945	41200	0.4802	22730
			(22910 ± 390)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.5$			
0.29015	41520	0.4822	23270
0.28990	41670	0.4814	23510
0.29000	41610	0.4817	23420
			(23400 ± 350)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

Изучение комплекса  $\text{CuL}^+$  проводили также при соотношении концентраций  $c_{\text{Me}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} \sim 1 : 2.5$ , что, как показал расчет по программе RRSU, соответствовало образованию ~48% частиц  $\text{CuL}^+$  и 49% частиц  $\text{CuL}_2$ . При данных концентрационных условиях на 1.7% протекала реакция диссо-

циации цвиттер-иона L-глутамина. Расчетная формула для определения теплового эффекта процесса образования частицы  $\text{CuL}^+$  при соотношении концентраций металла и лиганда 1 : 2.5 имеет вид:

$$\Delta_rH_{\text{CuL}^+} = (\Delta_{\text{mix}}H_3 - \Delta_{\text{dil}}H_1 - \alpha_{\text{CuL}_2}\Delta_rH_{\text{CuL}_2} - \alpha_{\text{HL}^+}\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^+})/\alpha_{\text{CuL}^+} \quad (4)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_3$  – тепловой эффект смешения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и L-глутамин (табл. 3). Рассчитанные по уравнению (4) тепловые эффекты образования комплекса  $\text{CuL}^+$  приведены в табл. 3.

Наличие данных по теплотам образования частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  при различных значениях ионной силы позволяет получить значения тепловых эффектов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [8]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^{\circ} + bI, \quad (5)$$

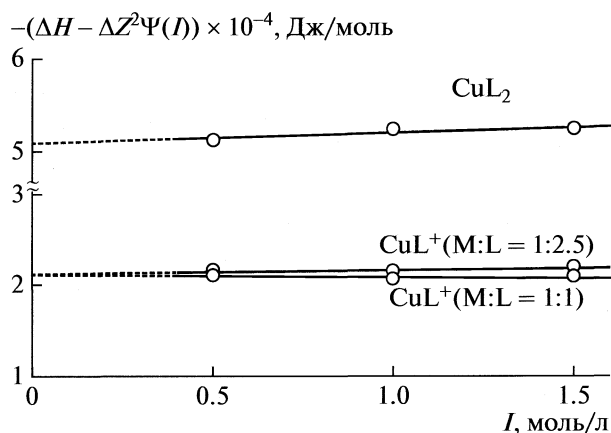
где  $\Delta H$ ,  $\Delta H^{\circ}$  – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и  $I = 0$  соответственно,  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически,  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов,  $b$  – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 представлены результаты графической обработки данных по теплотам образования частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  с помощью уравнения (5) для температуры 298.15 К. Как можно видеть, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат отрезки, равные тепловому эффекту образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямых на графике найдено по методу наименьших квадратов.

Из рис. 2 видно, что тепловые эффекты образования комплекса  $\text{CuL}^+$ , определенные при различных соотношениях металл:лиганд, удовлетворительно согласуются между собой. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энтальпии процесса комплексообразования частицы  $\text{CuL}^+$  была принята величина:  $\Delta_rH^{\circ}(\text{CuL}^+) = -21110 \pm 640$  Дж/моль. Можно отметить, что концентрация фонового электролита практически не влияет на процесс образования комплекса  $\text{CuL}^+$ .

Рассчитанные значения термодинамических характеристик комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин сведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, процесс комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ –L-глутамин сопровождается положительным изменением энтропии.

Величина теплового эффекта образования комплекса  $\text{CuL}^+$  (табл. 4) близка к среднему арифметическому величин  $\Delta_rH(\text{CuL}^+)$ , получен-



**Рис. 2.** Определение стандартных тепловых эффектов образования комплексов  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  при 298.15 К (фоновый электролит  $\text{KNO}_3$ ).

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$ , Дж/моль	$-\Delta_r G^\circ$ , Дж/моль	$\Delta_r S^\circ$ , Дж/(моль К)
III	$8.19 \pm 0.03$ [2–7]	$21110 \pm 640$	$46750 \pm 170$	$86.0 \pm 1.6$
IV	$14.86 \pm 0.07$ [2–7]	$50950 \pm 700$	$84820 \pm 400$	$113.6 \pm 1.0$

ными Джерджели [5] и Арена [3]. Энтальпия образования частицы  $\text{CuL}_2$ , определенная нами, лучше согласуется с полученной в работе [5] величиной.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
2. *Boraei A., Ibrahim S.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 5. P. 907.
3. *Arena G., Conato C., Contino A., Pulidori F.* // Ann. Chem. (Rome). 1998. V. 88. P. 1.
4. *Feng Z., Akira J.* // Inorg. Chimica Acta. 1998. V. 138. P. 136.
5. *Gergely A., Nagypal I.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 551.
6. *Kruck T., Sarkar B.* // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3549.
7. *Ritsma J., Wiegers G.* // Rec. Trav. Chim. 1965. V. 84. P. 1577.
8. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
9. *Черников В.В.* Дис. ...канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
10. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
11. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. *Гридин С.Н., Ромодановский П.А., Пырзу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 156.
13. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.

---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**


---

УДК 544.33:547.466

**ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ  
И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИПЕПТИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ KCl**

© 2010 г. В. Г. Баделин, И. Н. Межевой, Е. Ю. Тюнина

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново**E-Mail: vgb@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2009 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^m$  L- $\alpha$ -серина и L- $\alpha$ -аспарагина в смесях воды с KCl в области концентрации электролита до 4 моль/кг при  $T = 298.15$  К. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ ) аминокислот из воды в водные растворы KCl. В рамках формализма теории МакМиллана–Майера оценены энтальпийные парные коэффициенты взаимодействия  $h_{xy}$  биомолекул с KCl. На основе обобщения данных, полученных нами ранее для ряда аминокислот и дипептидов, показано изменение характера взаимодействия между компонентами раствора в зависимости от структуры бокового радикала растворенного биовещества. Проведена оценка вкладов электростатического и специфического взаимодействий диполярных ионов аминокислот и дипептидов с ионами электролита KCl в энтальпийные парные коэффициенты  $h_{xy}$  с использованием подхода Кирквуда.

Актуальность изучения термодинамических свойств сложных белковых соединений в жидких средах, содержащих электролиты, обусловлена тем влиянием, которое неорганические соли оказывают на структуру белков, стабилизируя или разрушая ее в зависимости от природы электролита [1, 2]. Исследование характера взаимодействия модельных соединений белков – аминокислот и пептидов – с электролитами способствует пониманию факторов, управляющих стабильностью биополимеров, а также разработке основ очистки, механизмов экстракции, сорбции, мембранного транспорта этих биологически важных соединений. В ряде работ [3–6] показано, что степень взаимодействия аминокислот с солями изменяется в зависимости от природы и радиуса ионов электролита. Водные растворы аминокислот с электролитами исследуются различными методами [7–9]. Термохимическому изучению пептидов в водных смесях с неорганическими солями посвящены единичные работы [10–12], что недостаточно для термодинамического описания движущих сил, управляющих процессами взаимодействия пептид–электролит в растворах.

Цель исследования – получение термохимических данных по растворению L- $\alpha$ -серина и L- $\alpha$ -аспарагина, содержащих полярные функциональные группы, в водных растворах хлорида калия, который принимает участие в процессах метаболизма и присутствует в ряде биологических жидкостей. В центре внимания – анализ вкладов от электростатического и специфического типов взаимодействия между хлоридом калия и аминокислотами или дипептидами. Данная работа –

продолжение комплексного изучения термодинамики водных растворов аминокислот и олигопептидов, содержащих органические сорбители [13], сахараиды [14] и буферные системы [15].

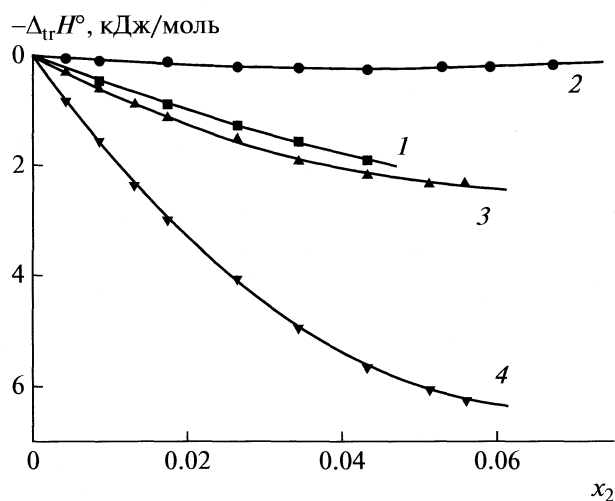
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аминокислоты L- $\alpha$ -серин и L- $\alpha$ -аспарагин (фирмы “Sigma-Aldrich”, содержание основного компонента 99%) и хлорид калия (РЕАХИМ, квалификация “ос.ч”) использовали без дальнейшей очистки. Все реагенты сушились в вакуумном шкафу при 323 К в течение 48 ч и хранились над  $P_2O_5$  в вакуумном эксикаторе. Приготовление водных растворов проводили на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята весовым методом.

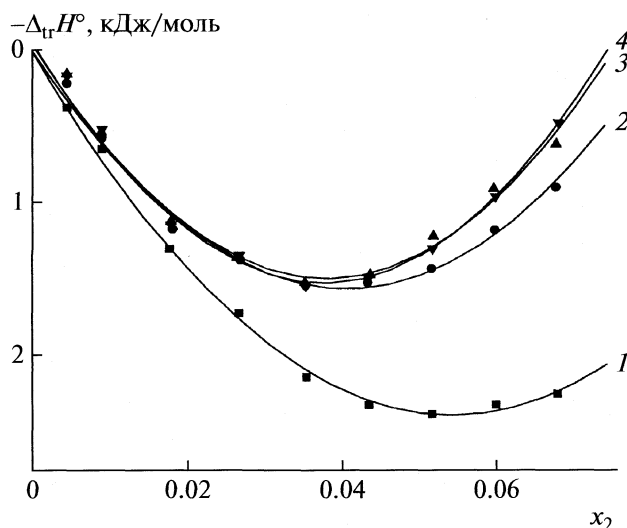
В представленной работе калориметрическим методом получены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^m$  L- $\alpha$ -серина (Ser) и L- $\alpha$ -аспарагина (Asn) в смесях воды с KCl при концентрации электролита до 4 моль/кг при  $T = 298.15$  К. Концентрация аминокислот  $0.005 \div 0.010$  моль/кг. За стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ) соединений приняты средние арифметические величины тепловых эффектов растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^m$ ) из 4–5 опытов, так как зависимости величин  $\Delta_{\text{sol}}H^m$  от концентрации аминокислоты в исследованных растворах не обнаружено.

Измерения энтальпий растворения проведены на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой с ячейкой объемом 110 мл, описание которого приведено в [16]. Тепловая чувствительность установ-





**Рис. 1.** Зависимости энтальпий переноса ( $\Delta_{tr}H^\circ$ ) глицина (1), DL- $\alpha$ -аланина (2), L-серина (3) и L-аспарагина (4) из воды в водные растворы KCl от мольной доли электролита  $x_2$  при 298.15 К.



**Рис. 2.** Зависимости стандартных энтальпий переноса  $\Delta_{tr}H^\circ$  DL- $\alpha$ -аланил-глицина (1), DL- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина (2), DL- $\alpha$ -аланил-DL- $\alpha$ -аланина (3) и L- $\alpha$ -аланил-L- $\alpha$ -аланина (4) из воды в водные растворы KCl от мольной доли электролита  $x_2$  при 298.15 К.

ки  $1 \times 10^{-3}$  Дж/мм шкалы измерительного прибора. Оценка точности и надежности измерения тепловых эффектов растворения на калориметрической установке проведена путем измерения тепловых эффектов растворения KCl в  $H_2O$  при 298.15 К. Из 10 независимых измерений энтальпий растворения KCl в воде и энтальпий разведения, определенных экспериментально в работе [17], получено значение  $\Delta_{sol}H^\circ = 17.23 \pm 0.06$  кДж/моль, которое хорошо согласуется с известными литературными данными [18].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученных экспериментальных ( $\Delta_{sol}H^m$ ) и рассчитанных стандартных значений ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) определены стандартные энтальпии переноса ( $\Delta_{tr}H^\circ$ ) аминокислоты из воды в водные растворы KCl по формуле:

$$\Delta_{tr}H_x^\circ(w \rightarrow w + y) = \Delta_{sol}H_x^\circ(w + y) - \Delta_{sol}H_x^\circ(w), \quad (1)$$

где  $\Delta_{tr}H_x^\circ(w \rightarrow w + y)$  – стандартная энтальпия переноса аминокислоты ( $x$ ) из воды в водные растворы хлорида калия ( $y$ );  $\Delta_{sol}H_x^\circ(w + y)$  – стандартная энтальпия растворения биомолекул в водных растворах KCl;  $\Delta_{sol}H_x^\circ(w)$  – стандартная энтальпия растворения аминокислоты в воде. На основе обобщения данных, полученных нами в настоящей работе и ранее в [10], показано (рис. 1,2), что изменение  $\Delta_{tr}H^\circ$  в зависимости от концентрации электролита и природы биовещества носит раз-

личный характер, обусловленный преобладанием разных вкладов в общую энергетическую составляющую взаимодействия биомолекул с компонентами раствора.

Как известно [19], взаимодействия ион–зарядные ( $NH_3^+$ ,  $COO^-$ ) группы и ион–пептидная группа вносят отрицательный вклад в суммарный тепловой эффект растворения аминокислот и пептидов. Начальный участок изотермы  $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$  отражает увеличение их вклада для всех исследуемых соединений при увеличении концентрации KCl. В этом концентрационном интервале происходят разрушение структуры воды под воздействием растворенных веществ и формирование гидратных оболочек биосоединений. Затем наблюдается уменьшение резкого роста экзотермичности растворения, что, по-видимому, связано с балансом процессов структуроразрушения растворителя и структурообразования трехкомпонентного раствора. Дальнейший рост концентрации KCl практически не изменяет или увеличивает незначительно энтальпии переноса для исследуемых аминокислот (рис. 1), в отличие от алифатических дипептидов. При взаимодействии ион–неполярные группы доля эндозффектов возрастает за счет эффекта гидрофобной гидратации, что наглядно характеризует третий участок изотермы (рис. 2).

Следует отметить, что гидрофобная гидратация характеризуется упрочнением водородных связей между молекулами воды, непосредственно окружающими алкильные группы [20]. При этом ее вклад возрастает с увеличением длины боковой

Молекулярные параметры биосоединений и энтальпийные коэффициенты (Дж кг моль<sup>-2</sup>) парного взаимодействия аминокислот и пептидов с KCl в воде при 298.15 К

Вещество	$V_A, \text{Å}^3$	$b, \text{Å}$	$\mu, \text{D}$	$-\lg P [33]$	$-h_{xy}$	$h^{\text{elec}}$	$-h^{\text{specific}}$
Gly	60.1	2.43	1.47	1.02	490 ± 5 [3]	388	878
L-Ala	76.8	2.63	1.28	0.55	109 ± 6 [23]	479	588
DL-Ala	88.6	2.76	1.87	0.53	97 ± 3 (100 ± 11 [23])	542	639
L-Ser	89.0	2.77	2.57	1.32	665 ± 26 (612 ± 25 [23])	543	1208
L-Thr	99.4	2.87	3.2	0.91	207 ± 8 [23]	597	804
L-Asn	114.1	3.01	4.19	2.36	1711 ± 41	672	2383
Gly-Gly	103.8	2.92	2.09	2.15	806 ± 20 [11]	620	1426
DL- $\alpha$ -Ala-Gly	121.9	3.08	2.45	1.61	775 ± 23	711	1486
DL- $\alpha$ -Ala- $\beta$ -Ala	128.6	3.13	2.69	1.61	717 ± 30	744	1461
DL- $\alpha$ -Ala-DL- $\alpha$ -Ala	138.2	3.21	2.87	1.07	669 ± 54	790	1459
L- $\alpha$ -Ala-L- $\alpha$ -Ala	137.3	3.20	3.22	1.07	680 ± 41	791	1471

цепи. В результате эффекты частичной дегидратации алифатических дипептидов увеличиваются, и эндотермичность их растворения возрастает по сравнению с аминокислотами.

С использованием теории МакМиллана–Майера [21, 22] определены энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия  $h_{xy}$  аминокислота (пептид) – хлорид калия в области разбавленных растворов (таблица). Их отрицательные значения для всех исследованных систем свидетельствуют, что в области большого содержания воды взаимодействия между цвиттер-ионом аминокислоты (пептида) и ионами хлорида калия энтальпийно благоприятны. Энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия возрастают в положительную сторону в ряду  $\alpha$ -аминокислот: Asn < Ser < Gly < Thr < L-Ala < DL-Ala и пептидов: Gly-Gly < DL- $\alpha$ -Ala-Gly < DL- $\alpha$ -Ala- $\beta$ -Ala < L- $\alpha$ -Ala-L- $\alpha$ -Ala < DL- $\alpha$ -Ala-DL- $\alpha$ -Ala. Среди аминокислот более положительные значения  $h_{xy}$  для L- и DL-изомеров аланина, имеющих  $\text{CH}_3$ -группу, указывают на увеличение вклада гидрофобной гидратации. Этот же фактор приводит к тому, что вклад  $h_{xy}$  для Thr более эндотермичен, чем для Ser. Более отрицательные значения  $h_{xy}$  для  $\alpha$ -Ala- $\beta$ -Ala по сравнению с  $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala свидетельствуют о предпочтительном взаимодействии линейных алифатических пептидов с хлоридом калия по сравнению с пептидами, в боковой цепи которых располагаются метильные группы [10].

Коэффициенты  $h_{xy}$  для L и DL-форм аланина и диаланина (таблица) практически не отличаются в пределах погрешности. По-видимому, структурный фактор стереоизомеров, у которых различны

расстояния между группами атомов в молекулах, играет незначительную роль при взаимодействии с исследованным электролитом. Появление полярной OH-группы в молекуле Ser и Thr вызывает усиление экзотермических взаимодействий между ионами KCl и цвиттер-ионами аминокислот по сравнению с аланином, что приводит к понижению  $h_{xy}$ . Наиболее отрицательный коэффициент для Asn определяется наличием в боковом радикале O=C-NH<sub>2</sub>-группы с дополнительной полярной аминогруппой, что вызывает увеличение экзотермичности процесса растворения аминокислоты. Отметим, что повышение экзотермичности растворения в ряду Ala-Ser-Asn наблюдалось и в водных растворах некоторых протонодонорных и апротонных органических растворителей различной природы [24, 25]. Это означает, что отличия в свойствах боковых радикалов биосоединений оказывают влияние на характер их взаимодействия с компонентами растворов, определяя их дифференцированное термодинамическое поведение в электролитных водных системах.

Учитывая, что аминокислоты и дипептиды существуют преимущественно в виде диполярных ионов (или цвиттер-ионов) в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью [26, 27], взаимодействия между этими веществами и электролитами в значительной мере обусловлены электростатическими межмолекулярными силами. Для теоретической оценки взаимодействий ионов с цвиттер-ионами в растворе может быть использован подход Кирквуда [3, 28]. При этом пренебрегается взаимодействием диполярных ионов друг с другом, и тем самым, ограничиваются исследуемые концентрации растворенных ве-

шеств областью разбавленных растворов. Молекулы аминокислоты или пептида рассматриваются в первом приближении как твердые сферы, а растворитель – как диэлектрический континуум. С использованием подхода Кирквуда проведена оценка электростатического вклада в энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия по соотношениям, предложенным в работе [3]:

$$(h_{KA} + h_{XA})^{elec} = RT^2[d\{-2A_1/(\epsilon T)^2 + A_2/\epsilon T\}(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p + T^{-1}] - \{ -A_1/(\epsilon T)^2 + A_2/\epsilon T\}(\partial d / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$A_1 = 1.26 \times 10^{-2} \mu^2 / a, \quad (3)$$

$$A_2 = 2.17 \times 10^{-2} V_A \alpha(\rho) / a, \quad (4)$$

где  $d$  и  $\epsilon$  – плотность и относительная диэлектрическая проницаемость чистого растворителя (воды),  $\mu$  – дипольный момент цвиттер-иона,  $D$ ,  $V_A$  – молекулярный объем аминокислоты (пептида),  $a$  – сумма радиусов иона и цвиттер-иона,  $\alpha(\rho)$  – функция радиуса ( $b$ ) аминокислоты (пептида):

$$\alpha(\rho) = [(\rho^3 - 2) \ln(1 + \rho) - (\rho^3 + 2) \ln(1 - \rho) - 2\rho^2] / 3\rho^4, \quad (5)$$

где  $\rho = b/a$ . Значения параметров, необходимых для оценки электростатического вклада в энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия, приведены в таблице. В качестве диаметра (равного  $2b$ ) твердой сферы молекулы аминокислоты или пептида использовался ван-дер-ваальсовый диаметр, рассчитанный по данным Бонди [29]. Значения дипольного момента  $\mu$  исследуемых веществ получены на основе квантово-химических вычислений (полуэмпирическим методом AM1). Для расчетов привлекались литературные данные по ионным радиусам  $K^+$  и  $Cl^-$  из [30] и по физико-химическим свойствам воды при 298.15 К:  $\epsilon = 78.54$  [31],  $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p = -4.55 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [3],  $d = 0.997043 \text{ г/см}^3$  [32],  $(\partial d / \partial T)_p = -2.54 \text{ г/(см}^3 \text{ K)}$  [3, 32]. Результаты расчета  $h^{elec} = (h_{KA} + h_{XA})^{elec}$  для исследуемых систем представлены в таблице. Как видно из таблицы, при переходе от аминокислоты к дипептиду наблюдается увеличение электростатического вклада  $h^{elec}$ , при этом выявлена линейная зависимость:  $h^{elec} = 84.7(\pm 2.8) + 5.13(\pm 0.03)V_A$  ( $r_{корр} = 0.9998$ ,  $SD = 2.5$ ,  $N = 11$ ). Также можно отметить корреляцию значений  $h^{elec}$  с дипольным моментом молекулы биовещества (рис. 3).

Наряду с этим в исследуемых растворах имеет место специфическое взаимодействие между гидратированными молекулами аминокислоты (пептида) и гидратированными ионами электролита. Вклад специфического взаимодействия в величину  $h_{xy}$  определяют как разность [3]

$$h^{specific} = h_{xy} - h^{elec}. \quad (6)$$

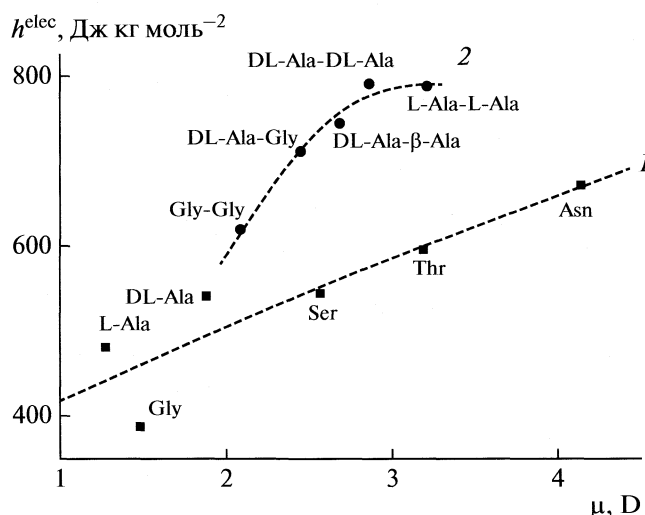


Рис. 3. Зависимости электростатического вклада  $h^{elec}$  от дипольных моментов молекул аминокислот (1) и дипептидов (2).

Приведенные в таблице результаты подтверждают существование значительных специфических эффектов, которые могут быть качественно выражены через составляющие компоненты  $h^{specific}$  в виде [3, 4]:

$$h^{specific} = h^{head} + h^{CH_2} + h^{NH-CO} + h^{R_p}, \quad (7)$$

где  $h^{head}$  – вклад от  $NH_3^+$ - и  $COOH^-$ -групп аминокислот и дипептидов,  $h^{CH_2}$  – вклад от каждой  $CH_2^-$  (или  $CH_3^-$ )-группы,  $h^{NH-CO}$  – вклад от пептидной группы,  $h^{R_p}$  – вклад от полярной группы ( $R_p$ ) при условии ее наличия в боковом радикале молекулы. В первом приближении можно принять, что вклад частичной дегидратации ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  электролита будет мало меняться в ряду изученных биовеществ, в то время как частичная дегидратация цвиттер-ионов будет энтальпийно положительно возрастать с ростом их радиусов. Совокупный эффект предпочтительных взаимодействий, дающих отрицательную компоненту в  $h^{specific}$ , может быть обусловлен вкладом от  $NH_3^+$  и  $COOH^-$  групп и пептидной группы, а также от существующих полярных групп ( $OH^-$ ,  $NH_2^-$ ). Обнаружено наличие корреляции между энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий и показателем гидрофобности биовещества, выраженным через  $\lg P$  – логарифм коэффициента распределения вещества между водной и органической (октанол) фазами. Значения  $\lg P$  заимствованы из работы [33]. Как видно из рис. 4, с понижением гидрофобности молекулы аминокислоты (пепти-

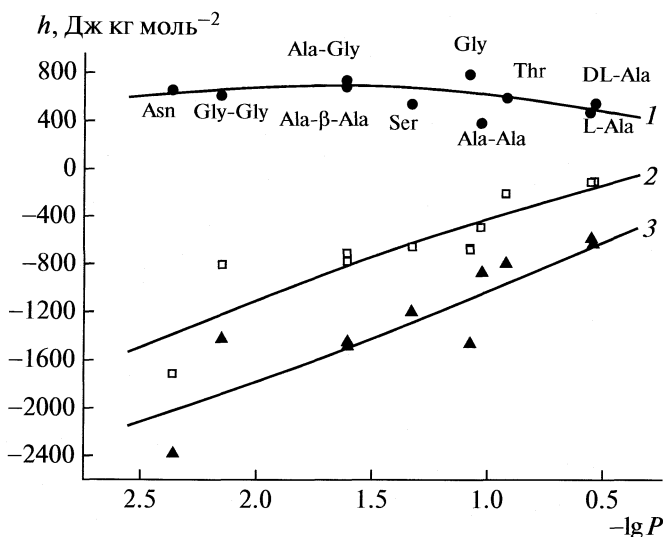


Рис. 4. Зависимости коэффициентов парных взаимодействий  $h^{\text{elec}}$  (1),  $h_{xy}$  (2),  $h^{\text{specific}}$  (3) аминокислот и дипептидов с КСI в водных растворах от показателя гидрофобности биомолекул ( $\lg P$ ).

да ( $\lg P$  становится более отрицательным) экзотермичность взаимодействия увеличивается, коэффициенты  $h^{\text{specific}}$  исследуемых соединений возрастают по абсолютной величине.

Значения коэффициентов (Дж кг моль<sup>-2</sup>)  $h_{xy} = -504$  [3],  $-480$  [9],  $h^{\text{elec}} = 438$  [3],  $h^{\text{specific}} = -942$  [3], полученных для системы глицин–NaCl–вода, по порядку величин совпадают с аналогичными коэффициентами для исследуемых растворов с КСI.

Таким образом, в рамках используемой модели показано, что наряду с дальнедействующими электростатическими силами между цвиттер-ионами и ионами  $K^+$  и  $Cl^-$ , энтропийно предпочтительны специфические взаимодействия, связанные с эффектами гидратации–дегидратации соединений и образованием водородных связей, как в растворителе (воде), так и между растворителем и растворенными веществами (аминокислота, дипептид и электролит). Взаимодействия аминокислот и дипептидов с электролитом в водных растворах носят комплексный характер и не определяются каким-либо одним параметром биомолекул, например, дипольным моментом. В трехкомпонентной системе биовещество–КСI– $H_2O$  повышение экзотермичного вклада в энтропийные характеристики растворения аминокислот и алифатических дипептидов обусловлено длиной цепи пептидов и наличием полярных  $OH^-$ ,  $NH_2$ -групп в боковом радикале аминокислот, приводящим к понижению гидрофобности вещества. Установлено, что концентрация электролита оказывает дифференцирующее влияние на энтропийные характеристики взаимодействия КСI

с аминокислотами и дипептидами в водных растворах. Увеличение содержания КСI приводит к экстремальной зависимости энтропий переноса дипептидов, что связано с конкуренцией эффектов взаимодействия цвиттер-ион – ионы электролита, дегидратации и структурной перестройки растворителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timasheff S.N., Fasman G.D. Structure and Stability of Biological Macromolecules. N.Y.: Plenum Press, 1969. V. 2. Ch. 2. P. 65.
2. Чистяков Ю.В. Основы бионеорганической химии. М.: Химия, 2007. 539 с.
3. Davis K.G., Lilley T.H. // Thermochim. Acta 1986. V. 107. P. 267.
4. Briggs C.C., Lilley T.H., Rutherford J., Woodhead S. // J. Solut. Chem. 1974. V. 3. № 8. P. 649.
5. Hassan S.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 46 P. 21989.
6. Ma L., Cui Q. // Biochemistry. 2006. V. 45. № 48. P. 14466.
7. Wong C.H.S., Sin F.M., Ma N.L., Tsang C.W. // J. Mol. Structure (Theochem). 2002. V. 588. P. 9.
8. Cerda B.A., Hoyau S., Ohanessian G., Wesdemiotis C. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2437.
9. Palecz B. // Thermochim. Acta. 1991. V. 180. P. 199.
10. Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Биофизика. 2009. Т. 54. № 6. С. 935.
11. Wang L., Liu M., Zhu L. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 2251.
12. Nowicka B., Piekarski H. // J. Mol. Liquids 2002. V. 95. P. 323.
13. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
14. Межевой И.Н., Зеленкевич В., Виелака-Рылик М. и др. // Там же. 2004. Т. 78. № 6. С. 1140.
15. Баделин В.Г., Тарасова Г.Н., Межевой И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 7. С. 1090.
16. Баделин В.Г., Межевой И.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 732.
17. Parker V.B. // Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes // Eds. NSRDS-NBS 2. Washington, 1965. P. 66.
18. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625.
19. Wood R.H., Lilley T.H., Thompson P.T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1978. V. 74. P. 1301.
20. Hallenga K., Grigera I.R., Berenelson H.J. // J. Phys. Chem. V. 84. 1980. P. 2381.
21. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
22. Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P. // J. Sol. Chem. 1976. V. 5. P. 631.

23. *Palecz B.* // *Fluid Phase Equilibria*. 2000. V. 167. P. 253.
24. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // *Журн. общ. химии*. 2008. Т. 78. № 4. С. 616.
25. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. №12. С. 2402.
26. *Никандров В.В.* // *Успехи биол. наук*. 2000. Т. 40. С. 257.
27. *Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В.* // *Успехи физ. наук*. 1987. Т. 151. № 4. С. 595.
28. *Kirkwood J.G.* // *Chem. Rev.* 1939. V. 24. № 2. P. 233.
29. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
30. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1978. 392 с.
31. *Water: A Comprehensive Treatise* / Ed. by F. Franks. V. 1. N.Y.: L. Plenum Press, 1973. 596 p.
32. *Fine R.A., Millero F.J.* // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 10. P. 2298.
33. *Palikar D., Shine M., Lien E.J.* // *Pharmac. Res.* 1996. V. 13. № 8. P. 1191.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.351.3-16.032.4

**ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ КАЛИКС[4]АРЕНОВ В *n*-ГЕКСАНЕ**

© 2010 г. О. В. Суrows, М. И. Воронова, Н. Ж. Мамардашвили, А. Г. Захаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ovs@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.11.2009 г.

Методом изотермического насыщения определена растворимость восьми каликс[4]аренов и краун-каликс[4]аренов в *n*-гексане при пяти различных температурах. Рассчитаны термодинамические параметры растворения. С использованием полученных ранее термодинамических параметров сублимации рассчитана термодинамика сольватации в *n*-гексане. Проведен термогравиметрический анализ донной фазы на наличие кристаллосольватов. Выявлена стехиометрия образующихся кристаллосольватов.

Каликсарены – перспективный класс молекулярных рецепторов, способных к образованию стехиометрических комплексов с органическими и неорганическими катионами, анионами и нейтральными молекулами [1]. Одной из характерных особенностей каликсаренов является их способность образовывать сольваты с молекулами растворителей при кристаллизации [2, 3]. Структуры таких кристаллических комплексов бывают известны раньше структуры непосредственно каликсарена-“хозяина”. Сольваты часто очень устойчивы, и получение каликсаренов-“хозяев”, свободных от растворителей-“гостей”, иногда представляет серьезную проблему. Комплексообразующие свойства каликсаренов в значительной степени зависят от выбранного растворителя. Эта зависимость определяется конкуренцией с молекулами растворителя за места связывания и сольватационными процессами, протекающими при комплексообразовании в растворах, а также конформационными равновесиями каликсаренов в различных растворителях. Видимо, по этой причине

попытки подобрать молекулы-“гости”, которые образовывали бы комплексы с простейшими каликс[4]аренами в растворах хлороформа, оказались безуспешными (за исключением комплексов с аминами). Очевидно, проблема возникает потому, что предполагаемый “гость” не в состоянии образовать комплекс, достаточно устойчивый для вытеснения хлороформа в степени, существенной для обнаружения этого спектральными методами [4].

Подбор подходящего “инертного” растворителя, не образующего прочный комплекс с каликсареном и позволяющего проводить изучение процессов комплексообразования в среде такого растворителя, – важная экспериментальная задача. Кроме того, природа комплексов каликсаренов с растворителями вызывает несомненный теоретический интерес. Целью работы является изучение термодинамики растворения и сольватации каликс[4]аренов I–VIII в *n*-гексане с анализом донной фазы на наличие кристаллосольватов.

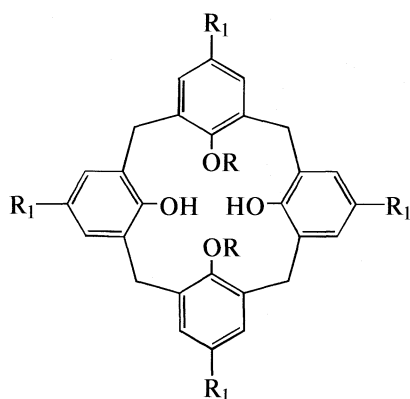
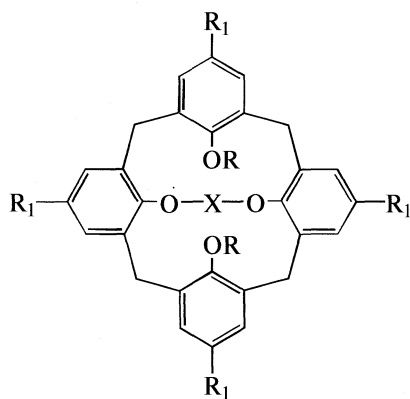
I. R = H, R<sub>1</sub> = HII. R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = HIII. R = H, R<sub>1</sub> = *t*-BuIV. R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>V. R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = *t*-Bu, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>VI. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = *t*-Bu, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>VII. R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = *t*-Bu, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>VIII. R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = *t*-Bu, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Таблица 1. Температурные зависимости растворимости  $X$  (мол. доли.) каликс[4]аренов I–VIII в *n*-гексане

$T, K$	I	I · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	II	III	III · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	IV	V	VI	VII	VIII	VIII · CH <sub>3</sub> OH
	$X \times 10^4$	$X \times 10^4$	$X \times 10^6$	$X \times 10^5$	$X \times 10^5$	$X \times 10^4$	$X \times 10^5$	$X \times 10^4$	$X \times 10^4$	$X \times 10^6$	$X \times 10^5$
289.2	8.101						4.13	6.347	1.527		
290.7	8.123						4.38	7.105	1.547		
293.2		8.732	2.8	1.06	1.58	7.412				2.2	7.08
298.2	8.227	9.810	4.2	1.06	1.83	9.094	10.02	8.334	1.834	3.0	8.42
303.2		11.200	5.2	1.06	2.10	11.7				4.1	9.84
308.2	8.359						17.75	13.4	2.597		
310.2		13.500	8.9	1.07	2.54	15.6				6.4	12.72
313.2	8.429						29.01	15.5	2.936		
315.2		15.000	11.9	1.07	2.91	18.5				8.6	15.13

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе методом изотермического насыщения определены растворимости каликс[4]аренов I–VIII при различных температурах в *n*-гексане. По способности к специфическому взаимодействию с растворенным веществом *n*-гексан, наряду с циклогесаном, четыреххлористым углеродом, бензолом и др., относится к аполярным апротонным растворителям и обычно используется в качестве инертного растворителя, инертность которого выражается в неспособности его молекул к участию в образовании водородной связи ни в качестве доноров, ни в качестве акцепторов протонов. Иными словами, молекулы *n*-гексана взаимодействуют с молекулами растворенного вещества исключительно посредством ван-дер-ваальсовских сил. В этой связи исследование процессов растворения и сольватации изучаемых соединений в *n*-гексане и последующий анализ термодинамических параметров переноса из *n*-гексана в другие растворители позволяет различать вклады специфических и неспецифических взаимодействий в общую энергию процессов сольватации.

Соединения II, IV–VIII были синтезированы из промышленно доступных каликс[4]аренов I и III фирмы Aldrich методами, используемыми в классической химии каликс[4]аренов [5–8]. Определение растворимости каликсаренов в *n*-гексане проводилось при постоянном перемешивании методом изотермического насыщения при пяти различных температурах (точность термостатирования  $\pm 0.1$  K). По кинетическим кривым растворения при каждой температуре определялось вре-

мя достижения равновесия, которое для всех исследованных систем не превышало 72 ч.

В дополнительном эксперименте установлено, что растворимость не зависит от соотношения массы осадка и объема раствора, что иногда наблюдается при малых растворимостях [9]. Осадок отделялся изотермическим фильтрованием (Acrodisc CR syringe filter, PTFE, размер пор 0.2  $\mu$ m) или с помощью термостатируемой центрифуги (Biofuge pico). Концентрация насыщенного раствора измерялась спектрофотометрически (Varian 50) с точностью 2.5% по методике, описанной ранее в литературе [10]. Полученные экспериментальные данные являются средними значениями из пяти параллельных измерений.

Температура плавления измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 “Foenix” фирмы Netzsch, Германия. Калориметрический эксперимент проводился в атмосфере сухого аргона марки “ос.ч.” (содержание аргона 99.998%) при скорости пропускания 25 мл/мин с использованием стандартных алюминиевых тиглей с отверстием в крышке. Скорость нагрева составляла 10 K/мин. Калибровка калориметра по чувствительности проводилась по температурам плавления пяти эталонов (ртуть, дифенил, индий, олово, висмут).

Термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) с использованием платиновых тиглей. Анализ был проведен со скоростью нагрева 10 K/мин в атмосфере поверочного нулевого азота марки Б ТУ-6-21-39-96. Азот пропускался через колонку с прокаленным силикагелем марки КСКГ ГОСТ

**Таблица 2.** Корреляционные параметры линейного уравнения  $\ln X = A - B/T$  температурной зависимости растворимости  $X$  (мол. доли) каликс[4]аренов **I–VII** в *n*-гексане

Соединение	$A$	$B$	$r$	$\sigma$
<b>I</b>	$-6.604 \pm 0.004$	$149 \pm 1.3$	0.999	$2.942 \cdot 10^{-4}$
<b>I</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$0.9 \pm 0.13$	$2318 \pm 40$	0.999	0.0077
<b>II</b>	$7.8 \pm 0.8$	$6047 \pm 245$	0.998	0.04705
<b>III</b>	$-11.30 \pm 0.01$	$45 \pm 3.3$	0.992	$6.386 \cdot 10^{-4}$
<b>III</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$-2.31 \pm 0.04$	$2564 \pm 14$	0.999	0.00261
<b>IV</b>	$6.1 \pm 0.3$	$3907 \pm 89$	0.999	0.01714
<b>V</b>	$15 \pm 1.4$	$7265 \pm 428$	0.995	0.10021
<b>VI</b>	$4.2 \pm 0.8$	$3343 \pm 244$	0.992	0.05723
<b>VII</b>	$0 \pm 0.5$	$2554 \pm 157$	0.994	0.03687
<b>VIII</b>	$6.7 \pm 0.2$	$5797 \pm 70$	0.999	0.01346
<b>VIII</b> · $\text{CH}_3\text{OH}$	$1.3 \pm 0.2$	$3188 \pm 74$	0.998	0.01421

3956–76 (изм. 3). Расход азота (25 мл/мин) измерялся на входе в дериватограф с помощью расходомера и поддерживался постоянным с помощью вентиля тонкой регулировки.

Сублимационный эксперимент был проведен с использованием эффузионного метода Кнудсена. Установка и методика проведения эффузионного эксперимента подробно описаны ранее [11].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1, 2 приведены температурные зависимости растворимости каликсаренов **I–VIII** в *n*-гексане, которые описываются линейной функцией  $\ln X = A - B/T$ , где  $X$  – растворимость, мол. доли;  $T$  – температура, К.

Термодинамические параметры растворения изученных соединений рассчитывали по известным формулам:

$$\Delta_{\text{sol}}G^m = -RT \ln K, \quad K = X/X_{\text{solid}}, \quad (1)$$

$$d(\ln K)/dT = \Delta_{\text{sol}}H^m/RT^2, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^m = \Delta_{\text{sol}}H^m - T\Delta_{\text{sol}}S^m, \quad (3)$$

где  $X$  и  $X_{\text{solid}}$  – соответственно концентрация насыщенного раствора и твердого тела (принимаемая равной единице), выраженная в мольных долях;  $T$  – температура, К;  $R$  – газовая постоянная. При этом предполагается, что коэффициент активности растворяемого вещества в насыщенном растворе можно принять равным единице. За правомочность такого допущения говорят низкие

значения растворимости ( $10^{-6}$ – $10^{-4}$  мол. доли.), близкие к значениям идеальной растворимости, оцененной по уравнению Шредера–Ле Шателье.

В табл. 3 приведена температурная зависимость давления насыщенного пара каликсарена **III**, параметры корреляционного уравнения  $\ln P = a - b/T$ , где  $P$  – давление насыщенного пара, Па;  $T$  – температура, К; и средние для исследованного температурного интервала значения энтальпии и энтропии сублимации. Термодинамические параметры сублимации остальных каликсаренов были определены ранее [12].

Экспериментально полученные термодинамические параметры растворения и сублимации были использованы для расчета стандартных термодинамических функций сольватации. Для этого термодинамические параметры растворения и сублимации были приведены к стандартным условиям (298.15 К) [13]. В табл. 4 приведены стандартные термодинамические параметры растворения и сольватации каликсаренов в *n*-гексане.

Наряду с каликсаренами **I–VIII** изучены сольваты **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Сольват **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  получен осаждением метанолом из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и *n*-гексана в соотношении 1 : 1, сольваты **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  получены медленным упариванием растворителя из растворов **I** и **III** в дихлорметане. Данные элементного анализа и  $^1\text{H}$  ЯМР спектры сольватов **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  приведены ранее [12]. Состав сольвата **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  подтвержден термогравиметрически.

Термогравиметрический (ТГ) анализ – простой и эффективный метод для определения состава химических соединений, а также исследования



**Таблица 3.** Температурная зависимость давления насыщенного пара соединения III

<i>T</i> , К	<i>P</i> , Па
528.2	$4.5 \cdot 10^{-6}$
533.2	$1.70 \cdot 10^{-5}$
538.2	$1.80 \cdot 10^{-5}$
543.2	$4.07 \cdot 10^{-5}$
548.2	$4.84 \cdot 10^{-5}$
550.7	$1.729 \cdot 10^{-4}$
553.2	$1.961 \cdot 10^{-4}$
555.7	$4.389 \cdot 10^{-4}$
558.2	$6.323 \cdot 10^{-4}$

Примечание.  $\ln p = (74 \pm 8) - (45412 \pm 4188)/T$ ,  $\sigma = 0.41825$ ,  $r = 0.972$ ,  $n = 9$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H = 378 \pm 35$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{sub}}S = 520 \pm 65$  Дж/(мольК).

явлений включения. Он особенно удобен для малых летучих органических молекул “гостя”. Типичная кривая, полученная TG для комплексов каликс[4]аренов с растворителями, показана на рисунке. Из потери массы  $\Delta m$  (%) может быть легко рассчитано соответствующее отношение “хо-

зяин” – “гость”. Кроме того,  $\Delta T_{\text{вр}}$ , разница между началом терморазложения ( $T_1$ ) и точкой кипения растворителя, представляет качественную меру для силы связывания молекулы гостя в кристаллической решетке;  $m_p$  – температура плавления каликсарена – “хозяина”.

Анализ полученных данных показывает, что при растворении в *n*-гексане образуются сольваты указанного в табл. 5 состава. Образование сольваток комплексов, как правило, сопровождается отрицательным изменением энтропии растворения. Отрицательные значения энтропии растворения растут по абсолютной величине в ряду III · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – I – III.

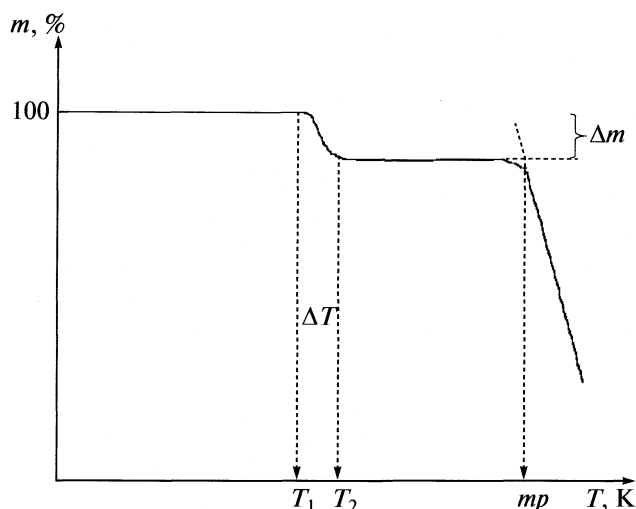
Не образуют сольватов при растворении в *n*-гексане соединения II, IV – VIII, VIII · CH<sub>3</sub>OH. Каликсарены VI и VII, в отличие от остальных, находятся в конформации *частичная корона*, и их комплексообразующие полости заняты одной из этокси- или бензилокси групп, соответственно, т.е. наблюдается внутреннее комплексообразование [5]. Кроме того, наличие в нижнем ободе краун-эфирного мостика соединений IV–VIII, вероятно, неблагоприятно влияет на геометрические параметры комплексообразующей полости молекулы “хозяина” по отношению к молекулам “гостя”.

Анализ термодинамических параметров сольватации каликсаренов в *n*-гексане позволяет выявить закономерности, связывающих структур-

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические функции процессов растворения и сольватации каликсаренов I–VIII в *n*-гексане

Соединение	$\Delta_{\text{sol}}G^\circ$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	$T\Delta_{\text{sol}}S^\circ$	$\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_{\text{sol}}G^\circ$	$-\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	$-T\Delta_{\text{sol}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ , Дж/(моль К)
	кДж/моль				кДж/моль			
I	$17.6 \pm 0.1$	$1.24 \pm 0.02$	$-16.4 \pm 0.1$	$-55.0 \pm 0.3$	$88 \pm 2$	$166 \pm 2$	$78 \pm 1.5$	$262 \pm 5$
I · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$17.2 \pm 0.3$	$19.3 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.3$	$7 \pm 1$	$71 \pm 13$	$79 \pm 13$	$8 \pm 4.5$	$28 \pm 15$
II	$31 \pm 2$	$50 \pm 2$	$19 \pm 2$	$65 \pm 7$	$23 \pm 2$	$25 \pm 2$	$2 \pm 2$	$6 \pm 6$
III	$28.4 \pm 0.1$	$0.37 \pm 0.03$	$-28.0 \pm 0.06$	$-94.0 \pm 0.2$	$195 \pm 35$	$378 \pm 35$	$183 \pm 20$	$614 \pm 65$
III · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$27.0 \pm 0.1$	$21.3 \pm 0.1$	$-5.7 \pm 0.1$	$-19.2 \pm 0.4$	$196 \pm 35^*$	$357 \pm 35^*$	$161 \pm 19^*$	$539 \pm 65^*$
IV	$17.3 \pm 0.7$	$32.5 \pm 0.7$	$15.2 \pm 0.6$	$51 \pm 2$	$33 \pm 2$	$50 \pm 2$	$17.3 \pm 2$	$58 \pm 6$
V	$23 \pm 3.6$	$60 \pm 3.6$	$37 \pm 3.6$	$125 \pm 12$	$26 \pm 4$	$30 \pm 3.6$	$4 \pm 4$	$12 \pm 12$
VI	$18 \pm 2.1$	$28 \pm 2$	$10 \pm 2.1$	$35 \pm 7$	$42 \pm 2$	$51 \pm 2$	$9 \pm 2$	$30 \pm 7$
VII	$21 \pm 1.3$	$21 \pm 1.3$	$0 \pm 1.3$	$0 \pm 4.4$	$35 \pm 3$	$57 \pm 3$	$22 \pm 2$	$74 \pm 7$
VIII	$31.5 \pm 0.6$	$48.2 \pm 0.6$	$16.7 \pm 0.6$	$56 \pm 2$	$24 \pm 1$	$30 \pm 1$	$6 \pm 1$	$20 \pm 3$
VIII · CH <sub>3</sub> OH	$23.2 \pm 0.6$	$26.5 \pm 0.6$	$3.3 \pm 0.6$	$11 \pm 2$	$47 \pm 4$	$74 \pm 4$	$27 \pm 4$	$89 \pm 12$

Примечание. Звездочкой отмечены термодинамические параметры сольватации, рассчитанные с использованием термодинамических параметров сублимации соединения III.



Типичная TG-кривая комплексов каликс[4]аренов с растворителями.

ные особенности с энергетикой взаимодействия с растворителем. Так, в ряду **V**, **VI**, **VII** с увеличением размера углеводородного радикала ( $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ ) увеличиваются отрицательные значения энтальпии и энтропии сольватации. В ряду структурных аналогов **IV**, **V**, **VIII** соединение **IV** обладает лучшей растворимостью и более отрицательными значениями термодинамических

параметров сольватации, при этом значения сольватационных параметров **V** и **VIII** очень близки. Отмечаются незначительные по абсолютному значению энтропии сольватации соединений **II**, **V**, **VI**, **VIII**, которые можно интерпретировать с позиций минимального уменьшения конформационной подвижности при переносе из газовой фазы в раствор *n*-гексана. Вероятно, данные соединения в растворе обладают повышенной конформационной подвижностью, что препятствует образованию комплексобразующей полости.

Интересно поведение сольватов **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  при растворении в *n*-гексане. Так, в случае **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  комплексообразование происходит по вытеснительному механизму за счет конкуренции растворителей за комплексобразующую полость, размеры которой не позволяют находиться в ней одновременно молекуле дихлорметана и *n*-гексана. В результате вытеснения дихлорметана образуются комплексы состава **I** ·  $(1/2)\text{C}_6\text{H}_{14}$  и **III** ·  $(1/2)\text{C}_6\text{H}_{14}$ , что сопровождается увеличением положительных значений энтальпии и уменьшением отрицательных значений энтропии растворения, а также уменьшением абсолютных значений  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  и  $T\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ . В отличие от этого сольватация **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  в *n*-гексане происходит без образования сольвата с *n*-гексаном. При этом термодинамические параметры сольватации **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  в *n*-гексане по сравнению с **VIII** имеют значительно более экзо-

**Таблица 5.** Результаты термогравиметрического анализа донной фазы при растворении каликсаренов **I–VIII** в *n*-гексане

Соединение	$\Delta m$ , %	$T_1$ , К	$\Delta T$ , К	$\Delta T_{\text{bp}}$ , К	$mp$ , К	<i>A</i> : <i>B</i>
<b>I</b>	9.2	501	52	159	584.5	2 : 1
<b>I</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.3	499	48	157	585.2	2 : 1
<b>II</b>	—	—	—	—	448.9	—
<b>III</b>	6.2	419	36	77	611.8	2 : 1
<b>III</b> · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.1	415	48	73	615.6	2 : 1
<b>IV</b>	—	—	—	—	347.4	—
<b>V</b>	—	—	—	—	380.3	—
<b>VI</b>	—	—	—	—	449.3	—
<b>VII</b>	—	—	—	—	389.7	—
<b>VIII</b>	—	—	—	—	389.2	—
<b>VIII</b> · $\text{CH}_3\text{OH}$	—	—	—	—	390.0	—

Обозначения: *mp* — температура плавления каликсарена-“хозяина”, *A* : *B* — состав сольвата (каликсарен : *n*-гексан);  $\Delta T = T_2 - T_1$  (см. рисунок);  $\Delta T_{\text{bp}} = T_1 - T_{\text{bp}}$  ( $T_{\text{bp}} = 341.9$  К — температура кипения *n*-гексана); температура плавления сольвата **I** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  —  $T_{\text{fus}} = 454.5$  К; **III** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  —  $T_{\text{fus}} = 519.2$  К; **VIII** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  —  $T_{\text{fus}} = 329.2$  К.

термичный характер, что, по-видимому, говорит о взаимодействии *n*-гексана с метанолом, находящимся в полости каликсарена.

Стремительный рост числа публикаций в области химии каликсаренов в значительной степени обусловлен интересом к производным, способным к селективному комплексообразованию с нейтральными и ионными частицами. Количественная мера силы взаимодействия между макроциклом и “гостем” в данном растворителе выражается константой устойчивости. Роль экспериментальных термодинамических данных в понимании факторов, определяющих селективность и устойчивость комплекса, нельзя недооценивать. Кроме того, для анализа влияния сольватации на процессы комплексообразования “хозяин” – “гость” необходима информация о взаимодействиях растворенное вещество – растворитель, включая исходный макроцикл, молекулы “гостя” и образующийся комплекс. Несмотря на то, что достигнуты несомненные успехи в моделировании селективного связывания “гостей” каликсареновыми лигандами, результаты компьютерных расчетов должны быть согласованы с надежными термодинамическими данными. Хотя термодинамика и не обеспечивает структурной информации, любая предполагаемая модель должна описывать экспериментальные термодинамические данные.

Еще одним аспектом, который необходимо учитывать при изучении каликсаренов в широком спектре растворителей, является влияние температуры на комплексообразующие свойства. Имеющиеся в настоящее время литературные данные относятся, в основном, к стандартной температуре 298 К. Применение этих систем к биологическим и биохимическим процессам требует надежных термодинамических данных, по-

лученных при температурах, характерных для биологических явлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-97521-р\_центр\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gutsche C.D.* Calixarenes Revisited. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998.
2. *Gutsche C.D., Dhawan B., No K.H., Muthukrishnan R.J.* // *Am. Chem. Soc.* 1981. № 103. P. 3782.
3. *Coruzzi M., Andreetti G.D., Bocchi V. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1982. № 11. P. 33.
4. *Gutsche C.D., Levine J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. № 104. P. 2652.
5. *Ghidini E., Ugozzoli F., Ungaro R. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 112. № 19. P. 6979.
6. *Klenke B., Friederichsen W.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1998. V. 998. № 20. P. 3377.
7. *Yam V.W.W., Cheung K.L., Yuan L.H. et al.* // *Chem. Commun.* 2000. № 16. P. 1513.
8. *van Loon J.-D., Arduini A., Coppi L. et al.* // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. P. 5639.
9. *Воронова М.И., Прусов А.Н., Захаров А.Г.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1998. Т. 41. Вып. 1. С. 73.
10. *Perlovich G.L., Bauer-Brandl A.* // *Current Drug Delivery.* 2004. V. 1. № 3. P. 213.
11. *Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Койфман О.И.* // *Журн. общ. химии.* 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 1018.
12. *Surov O.V., Mamardashvili N.Zh., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2007. № 58. P. 329.
13. *Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Койфман О.И.* // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 12. С. 2160.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.121, 123.2

**ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ  
БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ В ИЗОБАРИЧЕСКИ-ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ  
АНСАМБЛЕ**

© 2010 г. В. М. Сысоев\*, С. Г. Шпырко\*\*

\*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

\*\*Национальная академия наук Украины, Институт ядерных исследований, Киев

E-mail: serge\_shp@yahoo.com

Поступила в редакцию 09.11.2009 г.

На основе рассмотрения статистической суммы двухкомпонентной системы в изобарически-изотермическом ансамбле выведены выражения для химического потенциала и термодинамической активности компонентов смеси.

Изобарически-изотермический ансамбль, в котором заданы давление, температура и количество молекул (или концентрация) каждого из компонентов смеси [1] в настоящий момент является сравнительно мало разработанным средством теоретического исследования молекулярных систем. Однако набор естественных переменных этого ансамбля удобен во многих отношениях. Прежде всего, условие задания постоянного давления и температуры описывает наиболее часто встречающиеся ситуации в экспериментальной химии. Кроме того, использование такого ансамбля предоставляет определенные преимущества и для теоретического описания простых систем и смесей на основе преобразования выражения для статсуммы. В частности, развитая в применении к  $(p, T)$ -ансамблю термодинамическая теория возмущений [2] позволяет сравнительно легко получать выражения для термодинамических величин в смеси. В настоящей работе мы рассмотрим задачу нахождения химических потенциалов и активностей составляющих двухкомпонентной смеси исходя из рассмотрения полной статистической суммы этого ансамбля.

Конфигурационная часть статистической суммы в изобарически-изотермическом ансамбле [1–3] для системы из двух компонентов с числом молекул соответственно  $N_1, N_2$  ( $N_1 + N_2 = N$ ), находящейся при температуре  $T$  и давлении  $p$  имеет следующий вид:

$$\Omega(p, T; N_1, N_2) = \frac{1}{N_1! N_2!} \int_0^\infty e^{-\beta p V} dV \times \int_V \dots \int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta U_N(r_1, \dots, r_{N_1}; r_{N_1+1}, \dots, r_N)} \quad (1)$$

В формуле (1) интегрирование по координатам производится по объему системы  $V$ . Здесь  $U_N$  — потенциальная энергия системы, которая в предположении аддитивного парного потенциала взаимодействия частиц двух типов имеет следующий вид:

$$U_N(r_1, \dots, r_{N_1}; r_{N_1+1}, \dots, r_N) = \sum_{i < j = 1}^{N_1} \varphi^{(1)}(r_i, r_j) + \sum_{i < j = N_1+1}^N \varphi^{(2)}(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=N_1+1}^N \varphi^{(12)}(r_i, r_j), \quad (2)$$

где  $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(12)}$  — парные потенциалы взаимодействия двух частиц сорта 1, сорта 2 и между частицами двух сортов соответственно. Как известно, в изобарически-изотермическом ансамбле выражение для химического потенциала можно записать через отношение статистических сумм системы из  $N$  и  $N+1$  частиц [4–6]. Например, для компоненты 1:

$$e^{-\frac{\mu_1}{kT}} = \frac{\Omega_{N+1_1}}{\Omega_N} \quad (3)$$

В выражении (3) обозначение  $\Omega_{N+1_1}$  относится к системе из  $N$  частиц, в которую добавили одну частицу сорта 1. Выражение для химического потенциала второй компоненты записывается совершенно аналогично.

Соотношение вида (3) имеет простую интерпретацию, позволяя выразить химический потенциал (или активность) компонент системы через введение дополнительной частицы и усреднение создаваемого этой частицей дополнительного поля. Этот метод часто используется как технический прием в вычислении химических потенциалов методом Монте-Карло (см., например, [7, 8]). Также применение находит и обратное (3) соот-

ношение для величины  $\exp(\mu/kT)$  [6], где используется прием убирания одной частицы. Обычно рассмотрение при этом проводится в рамках канонического ансамбля, в котором соотношения вида (3) являются приближенными. Представляется целесообразным провести аналогичное рассмотрение в изобарически-изотермическом ансамбле, в котором (3) – точное равенство.

Статистическую сумму изобарически-изотермического ансамбля с добавленной одной частицей сорта 1 можно, очевидно, записать в следующем виде:

$$\Omega_{N+1} = \frac{1}{(N_1 + 1)N_1!N_2!} \int_0^\infty e^{-\beta pV} dV \times \int_V \dots \int_V d1 \dots dN e^{-\beta U_N} \int_V d\mathbf{r} e^{-\beta \psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r})} \quad (4)$$

(здесь для краткости мы опускаем индекс 1<sub>1</sub>; кроме того, для интегрирования по координатам мы будем использовать очевидное сокращенное обозначение  $d1 \dots dN$  вместо  $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ ).

Мы видим, что непосредственно связанная с химической активностью функция  $e^{-\beta \mu}$  в (3), в отличие от самого химического потенциала, может быть представлена как результат усреднения по ансамблю системы из  $N$  частиц некоторой функции  $e^{-\beta \psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r})}$ :

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{N_1 + 1} \langle D^{(1)} V \rangle_{N_1, N_2}, \quad (5)$$

где введено обозначение:

$$D^{(1)} \equiv \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} e^{-\beta \psi^{(1)}}. \quad (6)$$

Функция  $\psi^{(1,2)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r})$  представляет собой “избыточную” потенциальную энергию при добавлении в систему одной частицы сорта 1 (2):  $U_{N+1} = U_N + \psi$ , а индекс  $N_1, N_2$  обозначает усреднение по ансамблю с  $N_1, N_2$  частицами сортов 1 и 2.

Термодинамическая активность  $a_i$   $i$ -й компоненты раствора определяется через соотношение [9, 10]

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \lg a_i, \quad (7)$$

где  $\mu_i^0$  – химический потенциал чистого вещества  $i$  (химический потенциал представляется удобнее определить здесь как  $\mu_i = \partial \Phi / \partial N_i$ , т.е. из соотношения  $\Phi = \sum \mu_i N_i$ , где выступает количество молекул  $N_i$ , в отличие от используемых в экспериментальной химии определений через концентрации  $c_i$  [10]). Выражения для чистых компонент являются частным случаем выражений вида (5),

(6), если  $N_i = N, N_{j \neq i} = 0$ . Воспользовавшись определением (7) в (5), получаем выражение для обратной активности:

$$\frac{1}{a_1} = \frac{N \langle D^{(1)} V \rangle_{N_1, N_2}}{N_1 \langle DV \rangle_N} \quad (8)$$

( $N, N_1 \gg 1$ );  $\langle \dots \rangle_N$  обозначает усреднение по ансамблю, в котором  $N_1 = N, N_2 = 0$  (т.е. системы, состоящей только из одной компоненты 1). Разумеется, как в случае идеальных газов ( $\psi = 0$ ), так и для очень разбавленного раствора ( $N_2 \ll N_1$ ) (8) сводится к ожидаемому предельному выражению для активности  $a_i = N_i/N$ .

Теперь мы запишем выражение для введенной функции  $\langle D^{(1)} V \rangle_{N_1, N_2}$  в общем случае двухкомпонентного раствора с произвольными  $N_1, N_2$ .

Подинтегральное выражение в (6) можно расписать, используя стандартные функции Майера  $f(r_i) \equiv f_i \equiv \exp(-\beta \phi(r_i)) - 1$ :

$$e^{-\beta \psi^{(1)}} = (1 + f_1^{(1)})(1 + f_2^{(1)}) \dots \dots (1 + f_{N_1}^{(1)})(1 + f_{N_1+1}^{(12)}) \dots (1 + f_N^{(12)}). \quad (9)$$

Раскладывая это выражения в виде полинома и подставляя в (3), получаем:

$$\langle D^{(1)} V \rangle_{N_1, N_2} = \frac{1}{\Omega_N(P, T)} \sum_{s=0}^{N_1} \sum_{l=0}^{N_2} \frac{1}{s!(N_1-s)!} \frac{1}{l!(N_2-l)!} \times \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s d\mathbf{r}_{N_1+1} \dots d\mathbf{r}_{N_1+l} f^{(1)}(r_1) \dots f^{(1)}(r_s) \times \dots \times f^{(12)}(r_{N_1+1}) \dots f^{(12)}(r_{N_1+l}) \int_0^\infty e^{-\beta pV} V dV \times \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_{N_1} d\mathbf{r}_{N_1+l+1} \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N}. \quad (10)$$

При выводе выражения (10) мы воспользовались свойством однородности системы, которое позволило исключить одно интегрирование по координатам дополнительной частицы  $\mathbf{r}$ . Кроме того, было явно использовано предположение о короткодействующем характере молекулярных потенциалов  $\phi$ , а следовательно, и функций  $f$ , в результате чего пределы интегрирования по координатам  $r_1 \dots r_s; r_{N_1+1} \dots r_{N_1+l}$  в каждом из слагаемых суммы возможно расширить до бесконечного объема и как следствие, вынести интегрирование по ним из-под интеграла по объему. Заметим, что интегрирование по оставшимся координатам  $\mathbf{r}$  по-прежнему проводится в пределах объема  $V$ .

Для упрощения записи мы введем функции  $I_{s,l}$ , зависящие от  $s$  координат частиц сорта 1 и  $l$ -частиц сорта 2.

$$I_{s,l}(r_1, \dots, r_s; r_{N_1+1}, \dots, r_{N_1+l}; p, T, N) \equiv \int_0^\infty e^{-\beta p V} dV \int_V \dots \int_V dr_{s+1} \dots dr_{N_1} dr_{N_1+l+1} \dots dr_N e^{-\beta U_N} \quad (11)$$

Введенные здесь функции с точностью до нормировки являются корреляционными функциями двухкомпонентной системы разных порядков в изобарически-изотермическом ансамбле. Их свойства во многом аналогичны свойствам соответствующих функций в других ансамблях; например, дифференцирование по одной из свободных координат  $\mathbf{r}_i$  приводит к уравнениям, аналогичным цепочке ББГКИ. Выражение для химического потенциала (10), а затем и активности (8) теперь можно записать как сумму интегралов, содержащих эти функции различных порядков  $\{s, l\}$ . Выражение для  $\langle DV \rangle_N$  в (8), необходимое для вычисления химического потенциала чистого компонента  $\mu_1^0$ , получается, очевидно, как частный случай (10), если положить  $N_2 = 0$ .

Интегральные свертки в (10), в которых при интегрировании по объему имеется дополнительный множитель  $V$ , представляют собой фактически свертки с функциями  $\partial I_{s,l} / \partial p$ . Можно избавиться от наличия этих множителей  $V$ , выразив  $\partial I / \partial p$  в каждом члене этой суммы через объекты  $I_{s,l}$  более высокого порядка. Так, в общем виде для произвольных  $s, l$  имеем:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty e^{-\beta p V} V dV \int_V \dots \int_V dr_{s+1} \dots dr_{N_1} dr_{N_1+l+1} \dots dr_N e^{-\beta U_N} = \\ & = -\frac{1}{\beta \partial p} I_{s,l}(r_1, \dots, r_s; r_{N_1+1}, \dots, r_{N_1+l}; p, T, N) = \\ & = \frac{1}{\beta p} (N - (s+l) + 1) I_{s,l} - \frac{1}{3p} (N_1 - s) \times \\ & \quad \times \sum_{i=1}^s \int_V dr_{s+1} \frac{\partial \varphi^{(1)}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_{s+1}} \times \\ & \quad \times \mathbf{r}_{s+1} I_{s+1,l}(r_1, \dots, r_{s+1}; r_{N_1+1}, \dots, r_{N_1+l}) - \\ & \quad - \frac{1}{3p} (N_1 - s) \sum_{i=N_1+1}^{N_1+l} \int_V dr_{s+1} \frac{\partial \varphi^{(12)}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_{s+1}} \times \\ & \quad \times \mathbf{r}_{s+1} I_{s+1,l}(r_1, \dots, r_{s+1}; r_{N_1+1}, \dots, r_{N_1+l}) - \\ & \quad - \frac{1}{3p} (N_1 - s)(N_2 - l) \iint_V dr_{s+1} d\mathbf{r}_{N_1+l+1} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{\partial \varphi^{(12)}(|\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+1}|)}{\partial |\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+1}|} |\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+1}| I_{s+1,l+1} - \quad (12) \\ & - \frac{1}{6p} (N_1 - s)(N_1 - s - 1) \iint_V dr_{s+1} d\mathbf{r}_{s+2} \times \\ & \quad \times \frac{\partial \varphi^{(1)}(|\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{s+2}|)}{\partial |\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{s+2}|} |\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_{s+2}| I_{s+2,l} - \\ & - \frac{1}{3p} (N_2 - l) \sum_{i=N_1+1}^{N_1+l} \int_V d\mathbf{r}_{N_1+l+1} \frac{\partial \varphi^{(2)}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N_1+l+1}|)}{\partial \mathbf{r}_{N_1+l+1}} \times \\ & \quad \times \mathbf{r}_{N_1+l+1} I_{s,l+1} - \frac{1}{3p} (N_2 - l) \sum_{i=1}^s \int_V d\mathbf{r}_{N_1+l+1} \times \\ & \quad \times \frac{\partial \varphi^{(12)}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N_1+l+1}|)}{\partial \mathbf{r}_{N_1+l+1}} \mathbf{r}_{N_1+l+1} I_{s,l+1} - \\ & - \frac{(N_2 - l)(N_2 - l - 1)}{6p} \iint_V d\mathbf{r}_{N_1+l+1} d\mathbf{r}_{N_1+l+2} \times \\ & \quad \times \frac{\partial \varphi^{(2)}(|\mathbf{r}_{N_1+l+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+2}|)}{\partial |\mathbf{r}_{N_1+l+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+2}|} |\mathbf{r}_{N_1+l+1} - \mathbf{r}_{N_1+l+2}| I_{s,l+2}. \end{aligned}$$

При выводе (12) интеграл по объему преобразовывается следующим образом:

$$\int_0^\infty V I(V) e^{-\beta p V} dV = \left(-\frac{1}{\beta p}\right) \int_0^\infty V I(V) \frac{d}{dV} (e^{-\beta p V}) dV$$

с последующим интегрированием по частям; кроме того, использовано вспомогательное соотношение для произвольной функции  $\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$   $n$  пространственных координат  $\mathbf{r}_i$ :

$$\begin{aligned} & V \frac{\partial}{\partial V} \int_V \dots \int_V \chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \\ & = n \int_V \dots \int_V \chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n + \quad (13) \\ & + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \int_V \dots \int_V \mathbf{r}_i \frac{\partial \chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\partial \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n. \end{aligned}$$

В выражение для произвольной по давлению от корреляционной функции порядка  $\{s, l\}$  (12) входят также функции порядков  $\{s+m, l+n\}$ ,  $m+n=0, 1, 2$ . Нетрудно заметить, что для однокомпонентной системы ( $N_1 = N$ ,  $N_2 = 0$ ) это выражение переходит в аналогичное выражение, полученное в [3].

Таким образом, получено общее выражение для химических потенциалов и коэффициентов активности двухкомпонентной смеси в изобари-

чески-изотермическом ансамбле. При этом были введены корреляционные функции изобарически-изотермического ансамбля  $I_{s,l}$  для системы, состоящей из  $N_1, N_2$  частиц сортов 1 и 2. Записанные выражения являются общими, при их выводе существенно использовались только предположения о парности и короткодействующем характере межмолекулярного потенциала. Однако представляется довольно сложным непосредственно исследовать объекты  $I_{s,l}$  для произвольного набора  $N_1, N_2$ .

Одним из способов упрощения полученных соотношений вида (10), (12) является использование термодинамической теории возмущений, а именно, получение выражений для данных объектов, отталкиваясь от корреляционных функций базисной системы, состоящей из  $N$  частиц, взаимодействующих с межмолекулярным потенциалом  $\varphi^{(0)}$ ; в частности (по необязательно), это может быть система, состоящая из частиц только одного сорта 1 или 2, то есть из чистого растворителя.

В [2] нами была разработана соответствующая теория возмущений в изобарически-изотермическом ансамбле применительно к трехкомпонентным растворам. В [2] рассматривались в основном поправки к химическому потенциалу и удельному объему компонент смеси, но аналогичное рассмотрение может быть проведено и для других величин, в частности непосредственно корреляционных функций различных порядков  $I_{s,l}$  (11). Выражения для обратной активности  $1/a_i$  (8) записываются как простой степенной ряд с коэффициентами, линейно зависящими от  $I_{s,l}$ , являющийся результатом усреднения некоторой функции от межмолекулярного потенциала по соответствующему ансамблю.

Отметим еще раз, что сам химический потенциал  $\mu$  подобной изящной интерпретацией не обладает. Далее, если отталкиваться от базисной системы, состоящей из частиц сорта 1 ( $N_1 = N, N_2 = 0$ ), можно заметить, что знаменатель выражения (8) является просто первым членом разложения числителя в ряд термодинамической теории возмущений, что увеличивает точность практических вычислений при неизбежном обрыве ряда. Указанные соображения подчеркивают преимущества введения в теоретическое рассмотрение обратной активности по сравнению с активностью и самим химическим потенциалом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хилл Т. // Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
2. Сысов В.М., Фахретдинов И.А., Штырко С.Г. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2142.
3. Сысов В.М. // Физика жидкого состояния. 1986. Вып. 14. С. 84.
4. Widom B. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 869.
5. Widom B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 2808.
6. de Oliveira M.J. // Physics Letters. 1982. V. 91. A. P. 234.
7. Mon K.K., Griffiths R.B. // Phys. Rev. 1985. V. 31. A. P. 956.
8. Powles J.G. // Molecular Physics. 1980. V. 41. P. 715.
9. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. // Основы физической химии. Теория и задачи. М., 2008. 480 с.
10. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1969. Т. 1. 592 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-СПИРТОВЫХ  
РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ. СИСТЕМА  $\text{H}_2\text{O}-2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$**

© 2010 г. Е. С. Веряева, Н. М. Константинова, М. Н. Мамонтов, И. А. Успенская

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: mmmn@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2009 г.

Методом электродвижущих сил с ион-селективными электродами определены температурно-концентрационные зависимости коэффициента активности NaCl в водных растворах изопропанола (пропанола-2) при температурах 298.15 и 323.15 К, ионной силе раствора от 0.01 до 3*m* и содержании спирта 10–60 мас. %. Для математического описания термодинамических свойств использована модель Питцера. Методом Даркена выполнен расчет интегральной энергии Гиббса образования растворов тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$ . С помощью литературных данных о константах ассоциации NaCl в водно-изопропанольном растворе оценена степень диссоциации соли в исследованных растворах.

Уточнение параметров существующих и разработка новых термодинамических моделей растворов электролитов в смешанных водно-органических растворителях невозможна без наличия определенного минимума экспериментальной информации о парциальных или интегральных свойствах таких растворов. Настоящая работа является продолжением серии публикаций результатов определения парциальных свойств хлорида натрия в водно-спиртовых растворах методом электродвижущих сил [1, 2]. В ней представлены результаты измерений ЭДС концентрационных элементов с ионоселективными электродами на натрий и хлор в растворах системы  $\text{H}_2\text{O}-2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$  при 298 и 323 К. Ранее в работе [3] аналогичным методом были определены стандартные энергии Гиббса переноса NaCl из воды в водно-спиртовые смеси при 298.15 К и константы ассоциации соли в водно-изопропанольном растворителе. Энтальпии переноса приведены в работах [4–6].

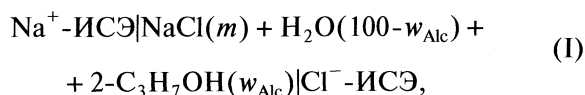
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методика эксперимента

В опытах использовались хлорид натрия марки “х.ч.” (99.8 мас. %) и изопропанол марки “х.ч.” (99.2 мас. %) или “ос.ч.” (99.94 мас. %) без дополнительной очистки. Содержание воды в спирте, измеренное по методу Фишера, не превышало 0.05 мас. %. Эту поправку учитывали при расчете весового процента спирта в смешанном растворителе ( $w_{\text{Alc}}$ ). Растворы готовили из деионизованной воды с удельной электропроводностью менее 0.2 мкСм/см, полученной при помощи фильтрующей системы “Elix Millipore”.

Методика подготовки реактивов и проведения электрохимических измерений идентична описанной в работе [1].

В опытах использовались ионоселективные электроды разных фирм-изготовителей. В качестве электродов, селективных к иону натрия, применяли стеклянные электроды “ЭСЛ-51-07СР” и “ЭЛИС-212Na” производства “Гомель ЗИП” (Беларусь) и НПО “Измерительная техника ИТ” (РФ) соответственно. Электродами, селективными к ионам хлора, служили “ОР-Cl-0711P” (“Radelkis”, Венгрия) и “Элис-131Cl” (“Измерительная техника ИТ”, РФ). Исследования проводились в электрохимических ячейках без жидкостного соединения:



где *m* – моляльность раствора. В ходе опытов температура в ячейке поддерживалась постоянной ( $\pm 0.05$  К), точность измерения температуры ртутным термометром составляла 0.05 К. О неизменности состава смешанного растворителя (в пределах погрешности  $\pm 0.05$  мас. %) в ходе опыта судили по совпадению значений коэффициентов рефракции растворов до и после электрохимических измерений. Измерения ЭДС ячейки осуществляли с помощью иономера “Мультитест ИПЛ 103” производства НПО “Семико” (РФ) с точностью  $\pm 0.1$  мВ. Входное электросопротивление прибора было не ниже  $10^{12}$  Ом.

В одной серии измерялись образцы с постоянным весовым соотношением спирта и воды. В каждой серии последовательно измерялись гомогенные образцы разной моляльности, начиная с максимально разбавленного по хлориду натрия ( $\sim 0.05m$ ) и



заканчивая наиболее концентрированным раствором (не более  $3m$ ). Сведения о границе области гомогенности изучаемых тройных растворов взяты из работы [7]. Измеряемые значения ЭДС ячейки считались равновесными, если скорость их изменения не превышала 0.02 мВ/мин. Как правило, на установление равновесия требовалось менее 30 мин. Измерения ЭДС ячейки I проводились при температурах 298 и 323 К. Первичные результаты измерений приведены в табл. 1.

Для растворителя, содержащего 20 мас. % спирта, выполнено две серии измерений для проверки воспроизводимости результатов по коэффициенту активности хлорида натрия.

#### Обработка результатов измерений.

В зависимости от выбора стандартного состояния NaCl в растворе и шкалы концентраций, формула для температурно-концентрационной зависимости ЭДС ячейки I будет иметь различный вид. В настоящей работе при обработке результатов электрохимических измерений в качестве стандартного состояния хлорида натрия выбран бесконечно разбавленный раствор соли в смешанном водно-спиртовом растворителе (так называемая асимметричная нормировка); ЭДС гальванического элемента описывалась уравнением Нернста:

$$E = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^{(m)} m), \quad (1)$$

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\gamma_{\pm}^{(m)}$  – среднеионный коэффициент активности NaCl в моляльной шкале концентраций. Зависимость  $\gamma_{\pm}^{(m)}$  от температуры и состава аппроксимировали с помощью модели Питцера [8] для 1 : 1 электролитов:

$$\ln(\gamma_{\pm}^{(m)}) = f^{\gamma} + B_{\text{NaCl}}^{\gamma} m + \frac{3}{2} C_{\text{NaCl}}^{\gamma} m^2. \quad (2)$$

Параметры уравнения (2) рассчитывали по формулам

$$f^{\gamma} = -A^{\phi} \left[ \frac{\sqrt{m}}{1 + 1.2\sqrt{m}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{m}) \right],$$

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho_s)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{3/2},$$

$$B_{\text{NaCl}}^{\gamma} = 2\beta_{\text{NaCl}}^{(0)} + \frac{\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}}{2m} \left[ 1 - (1 + 2\sqrt{m} - 2m) \exp(-2\sqrt{m}) \right],$$

$$C_{\text{NaCl}}^{\gamma} = \text{const},$$

где  $A^{\phi}$  – коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции,  $\epsilon$ ,  $\rho_s$  – относительная диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $N_A$  – число

Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ ,  $C_{\text{NaCl}}^{\gamma}$  – варьируемые параметры. Все физические константы выражены в единицах СИ. Температурно-концентрационные зависимости объемов ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) и диэлектрической проницаемости воды, спирта и смешанного растворителя получены нами при аппроксимации экспериментальных данных по объемам [9] и диэлектрической проницаемости смешанного растворителя [10]:

$$V_m^{(2-C_2H_5OH)} = 94.27851 - 0.19422T + 4.5657 \times 10^{-4} T^2,$$

$$V_m^{H_2O} = 17.87418 + 1.6198 \times 10^{-4} \exp(0.023823T),$$

$$V_m^{\text{ex}} = x(1-x) \left( -8.34392 + 1.48131 \times 10^{-2} T + \right. \quad (3)$$

$$\left. + (4.53556 - 5.706 \times 10^{-2} T)(2x - 1) \right),$$

$$\ln \epsilon = (5.76433 - 4.694 \times 10^{-3} T) -$$

$$- (2.02175 + 3.457 \times 10^{-3} T)x + \quad (4)$$

$$+ (1.36006 + 7.628 \times 10^{-4} T)x^2,$$

где  $V_m$  – молярный объем. Для молярного объема воды использована формула, опубликованная в [11]. В записанных выше выражениях за  $x$  принята молярная доля спирта в смешанном растворителе. Значения коэффициентов  $A^{\phi}$ , использованные нами при обработке экспериментальных данных, приведены в табл. 2.

Набор экспериментальных значений ЭДС, полученный в каждой серии измерений, аппроксимировался зависимостями вида (1), (2), в которых варьируемыми параметрами служили коэффициенты  $E_0$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ ,  $C_{\text{NaCl}}^{\gamma}$ . При описании всех экспериментальных данных, за исключением двух серий с содержанием спирта в растворителе 10 и 30 мас. % при 298.15 К, параметр  $C_{\text{NaCl}}^{\gamma}$  оказывался незначимым, погрешность его определения превышала значение  $C_{\text{NaCl}}^{\gamma}$ . Поэтому для большинства составов смешанного растворителя описание экспериментальных данных проводилось только с учетом параметров  $E_0$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ ; значение  $C_{\text{NaCl}}^{\gamma}$  считалось тождественно равным нулю. Рассчитанные коэффициенты зависимостей (1), (2) приведены в табл. 3.

Все коэффициенты в табл. 3 даны с избыточным числом значащих цифр для того, чтобы избежать при дальнейших расчетах дополнительной ошибки, связанной с арифметическими операциями с округленными цифрами. Рассчитанные значения среднеионных коэффициентов активности представлены на рис. 1. Результаты настоящей работы обозначены графическими символами, сплошные линии соответствуют concentra-

Таблица 1. Значения ЭДС ячейки (I)

$m_{\text{NaCl}}$ , моль/кг	-E, мВ		$m_{\text{NaCl}}$ , моль/кг	-E, мВ	
	298.15 К	323.15 К		298.15 К	323.15 К
10.0 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			20.0 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		
0.0502	-10.5	-14.9	0.1002	43.9	40.8
0.0999	21.8	19.3	0.15	62.2	60.5
0.2001	54.3	53.8	0.1998	75.4	74.7
0.2998	73	74.1	0.3	93.7	94.8
0.3999	86	88.5	0.4002	106.8	108.8
0.4999	96.4	99.6	0.4999	116.9	119.8
0.6001	104.9	109	0.7499	135.2	140.1
0.6999	112	116.9	1.0001	148.8	155.1
0.7999	118.4	124	1.2501	159.3	166.9
0.9997	128.9	135.9	1.5001	168.3	176
1.4999	149.3	158.7	1.7502	176.3	185.9
2.0002	-164.8	176.4	1.9998	183.4	194.3
2.4998	177.8	190.8	2.2494	189.9	200.7
3.0001	189.3	203.8	2.5	196.1	208
20.0 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			30.0 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		
0.0108	-63.7	-77.2	0.0502	27.9	23.5
0.0266	-21.7	-32.1	0.1	59.2	58
0.0409	-0.4	-9	0.2	89.7	90.6
0.05	8	0.2	0.2999	107.7	111.4
0.0712	24.8	18.2	0.4003	120.3	124.9
0.0811	30.9	24.5	0.4998	130.1	135.8
0.0913	36.3	30.5	0.5998	138.2	144.7
0.0985	39.7	34	0.6999	145	152.2
0.3002	90.3	88.6	0.8002	150.9	158.8
0.5005	113.2	114.3	0.8998	156.2	164.6
0.999	145.1	149.6	0.9999	161.1	169.9
1.2502	156.2	161.7	1.3001	173.2	183.4
1.4998	165	171.6	1.6007	183.3	194.7
1.9994	180	189.2	1.9999	194.8	206.4
40.0 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			49.9 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		
0.0999	79.1	78.5	0.0517	67.3	66.3
0.2	109.2	111.1	0.0987	95.4	96.5
0.2999	126.2	129.7	0.1519	113.1	115.4
0.3997	138.3	143.1	0.2006	124.2	128.1
0.4997	147.7	153.6	0.2517	133.9	138.6
0.5999	155.4	162.1	0.2997	141.4	146.7
0.6999	161.8	169.3	0.402	153.2	159.7
0.7997	167.5	175.7	0.4516	157.8	164.7
0.9003	172.6	181.3	0.5022	162.3	169.7
0.9998	177.2	186.2	0.5999	169.4	177.9
1.1002	181.5	190.9	0.7006	175.8	185.1
1.2	185.3	194.9	0.8013	181.3	191.1
1.3001	189.1	198.9	0.9001	186.4	196
1.4	192.4	202.6	0.9524	188.5	198.9
58.5 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			58.5 мас. % 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		
0.0512	88.7	90.6	0.4019	170.8	178.6
0.1002	116	119.7	0.449	175.1	183.3
0.1513	132.2	137.1	0.5006	179.4	187.9
0.2012	143.6	149	0.5497	183.2	192.2
0.2511	152.5	158.6	0.5981	186.5	196
0.3038	159.8	166.7	0.7097	193.2	203.3
0.3506	165.4	172.7			

**Таблица 2.** Коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции ( $A^\phi$ ) в системе  $H_2O-2-C_3H_7OH-NaCl$

$w_{Alc}$ , мас. %	$A^\phi$	
	298.15K	323.15K
0	0.39029	0.40775
10.0	0.44662	0.47132
20.0	0.52066	0.55090
30.0	0.61909	0.65808
40.0	0.75278	0.80382
49.9	0.93725	1.00720
58.5	1.15813	1.25309

ционным зависимостям  $\gamma_{\pm}^{(m)}(NaCl)$  в растворах, не содержащих спирта [12].

По найденным значениям среднеионных коэффициентов активности хлорида натрия рассчитывались интегральные энергии Гиббса и энтальпии образования растворов системы  $H_2O-2-C_3H_7OH-NaCl$ . Вычисления проводились по методу Даркена [13]. Так как растворы из одной серии измерений принадлежали к определенному разрезу

$NaCl-[Alc + H_2O]_{x_{Alc}/x_{H_2O}}$  с фиксированным соотношением спирта и воды, для интегральной энергии Гиббса таких растворов справедлива формула:

$$G_x^{ex} = (1 - x_{NaCl}) \times \left[ G_{x_{NaCl}=0}^{ex} + \int_0^{x_{NaCl}} \frac{\mu_{NaCl}^{ex}}{(1 - x_{NaCl})^2} dx_{NaCl} \right]_{x_{Alc}/x_{H_2O}}, \quad (5)$$

где через  $G_x^{ex}$ ,  $G_{x_{NaCl}=0}^{ex}$  обозначена избыточная интегральная энергия Гиббса раствора при мольной доле хлорида натрия, равной  $x_{NaCl}$  или 0 соответственно. Избыточный химический потенциал  $NaCl$  связан коэффициентом активности соотношением  $\mu_{NaCl}^{ex} = RT \ln \gamma^{(x)}$ . Пересчет коэффициентов активности из шкалы моляльностей в шкалу мольных долей проводился по формуле:

$$\ln \gamma^{(x)} = 2 \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + \ln \left[ m \left( 1 + 0.001 m \left[ (1 - y_{Alc}^\infty) M_w + y_{Alc}^\infty M_{Alc} \right] \right) \right], \quad (6)$$

где через  $M_w$ ,  $M_{Alc}$  обозначены молярные массы воды и спирта,  $y_{Alc}^\infty$  – мольная доля спирта в растворителе. Температурно-концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса бинарных

**Таблица 3.** Параметры уравнений (1), (2) для расчета среднеионного коэффициента активности хлорида натрия в растворах  $H_2O-2-C_3H_7OH-NaCl$

$w_{Alc}$ , мас. %	$-E_0$ , мВ	$\beta_{NaCl}^{(0)}$	$\beta_{NaCl}^{(1)}$	$C_{NaCl}^\gamma$	$s_0(E)$ , мВ
$T = 298.15 \text{ K}$					
0	$129.5 \pm 0.4$	$0.0824 \pm 0.003$	$0.2168 \pm 0.03$	0	0.2
10.0	$155.0 \pm 0.4$	$0.0545 \pm 0.01$	$0.3772 \pm 0.06$	$0.010 \pm 0.004$	0.1
20.0	$179.9 \pm 0.5$	$0.0859 \pm 0.004$	$0.3290 \pm 0.04$	0	0.2
20.0	$176.0 \pm 0.4$	$0.0826 \pm 0.009$	$0.3694 \pm 0.06$	0	0.3
30.0	$197.6 \pm 0.2$	$0.0583 \pm 0.01$	$0.5699 \pm 0.04$	$0.0131 \pm 0.005$	0.1
40.0	$222.7 \pm 0.5$	$0.0943 \pm 0.007$	$0.6030 \pm 0.06$	0	0.1
49.9	$243.6 \pm 0.6$	$0.0939 \pm 0.02$	$1.0109 \pm 0.09$	0	0.2
58.5	$270.5 \pm 0.3$	$0.1266 \pm 0.01$	$1.2882 \pm 0.05$	0	0.1
$T = 323.15 \text{ K}$					
0	$139.2 \pm 0.4$	$0.0896 \pm 0.003$	$0.2488 \pm 0.03$	0	0.2
10.0	$165.3 \pm 0.2$	$0.1032 \pm 0.001$	$0.2318 \pm 0.02$	0	0.1
20.0	$189.0 \pm 0.9$	$0.1009 \pm 0.006$	$0.3743 \pm 0.07$	0	0.4
20.0	$182.9 \pm 0.4$	$0.1063 \pm 0.009$	$0.3806 \pm 0.07$	0	0.4
30.0	$208.4 \pm 0.7$	$0.0899 \pm 0.007$	$0.6845 \pm 0.06$	0	0.3
40.0	$234.4 \pm 0.3$	$0.0963 \pm 0.003$	$0.8428 \pm 0.02$	0	0.1
49.9	$258.4 \pm 0.6$	$0.1075 \pm 0.02$	$1.2406 \pm 0.09$	0	0.2
58.5	$290.1 \pm 0.4$	$0.1719 \pm 0.02$	$1.3717 \pm 0.07$	0	0.1

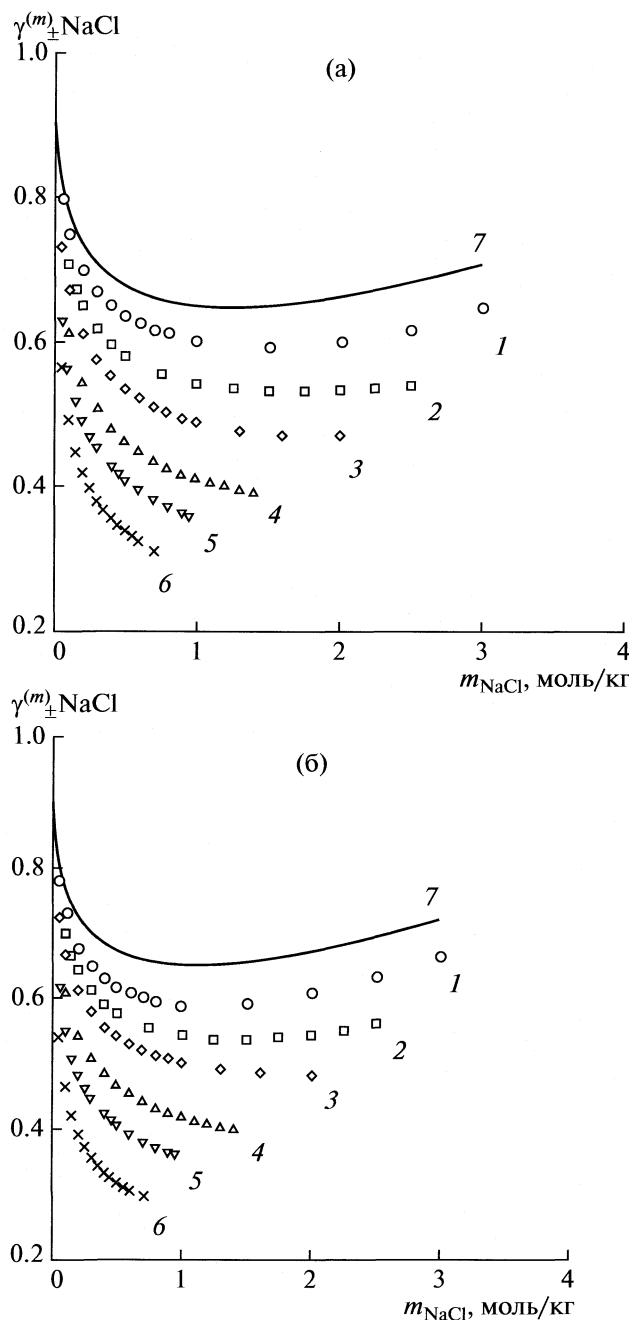


Рис. 1. Среднеионные коэффициенты активности NaCl в растворах системы  $\text{H}_2\text{O}-2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$  при 298.15 (а) и 323.15 К (б); 1, 2, 3, 4, 5, 6 – экспериментальные данные для 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 49.9, 58.5 мас. % спирта в растворителе соответственно, 7 – в отсутствие спирта [12].

водно-изопропанольных растворов ( $G_{x_{\text{NaCl}}=0}^{\text{ex}}$ ) рассчитывалась в рамках модели NRTL

$$G_{x_{\text{NaCl}}=0}^{\text{ex}} = RTx_1x_2 \times \frac{x_2G_{21}\tau_{21} + x_1G_{12}\tau_{12} + G_{12}G_{21}(x_1\tau_{21} + x_2\tau_{12})}{(x_1 + x_2G_{21})(x_2 + x_1G_{12})}$$

с параметрами

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \quad \tau_{12} = 3.0329 - 379.06/T,$$

$$\tau_{21} = 0.2965 + 132.80/T, \quad \alpha_{12} = \alpha_{21} = 0.5,$$

приведенными в работе [14]. Конечное выражение для расчета избыточной энергии Гиббса тройного раствора получается после подстановки соотношений (2) и (6) в формулу (5) и выполнения аналитического интегрирования:

$$G_x^{\text{ex}} = G_{x_{\text{NaCl}}=0}^{\text{ex}} / (1 + 10^{-3}mM) + \frac{2RTM}{(10^3 + mM)} \times \left[ -\frac{2}{1.2} A^{\phi} m \ln(1 + 1.2\sqrt{m}) + \beta_{\text{NaCl}}^{(0)} m^2 + \beta_{\text{NaCl}}^{(1)} m (1 - (1 + 2\sqrt{m}) \exp(-2\sqrt{m})) + \frac{C_{\text{NaCl}}^{\gamma}}{2} m^3 + \frac{1}{2} \left[ m \ln(m) - 2m + \frac{10^3}{M} (1 + 10^{-3}mM) \ln(1 + 10^{-3}mM) \right] \right].$$

При интегрировании по методу Даркена за стандартные состояния компонентов растворов выбраны гипотетический бесконечно разбавленный раствор NaCl в смешанном растворителе при  $x_{\text{NaCl}} = 1$ , чистые спирт и вода. Для перехода к единой системе сравнения – чистым растворителям и бесконечно разбавленному раствору соли в воде учитывался, так называемый, “борновский” вклад в энергию Гиббса [15]:

$$g_{\text{Born}}^{\text{ex}} = RTVg_{x_{\text{NaCl}}} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left( \frac{1}{r_{\text{Na}^+}} + \frac{1}{r_{\text{Cl}^-}} \right),$$

$$\text{Br} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 k_B T},$$

где  $\epsilon_w$  – относительная диэлектрическая проницаемость воды,  $r_{\text{Na}^+}$ ,  $r_{\text{Cl}^-}$  – борновские радиусы ионов, равные соответственно  $1.68 \times 10^{-10}$  и  $1.937 \times 10^{-10}$  м [16]. В такой системе сравнения энергия Гиббса образования раствора записывается следующим образом:

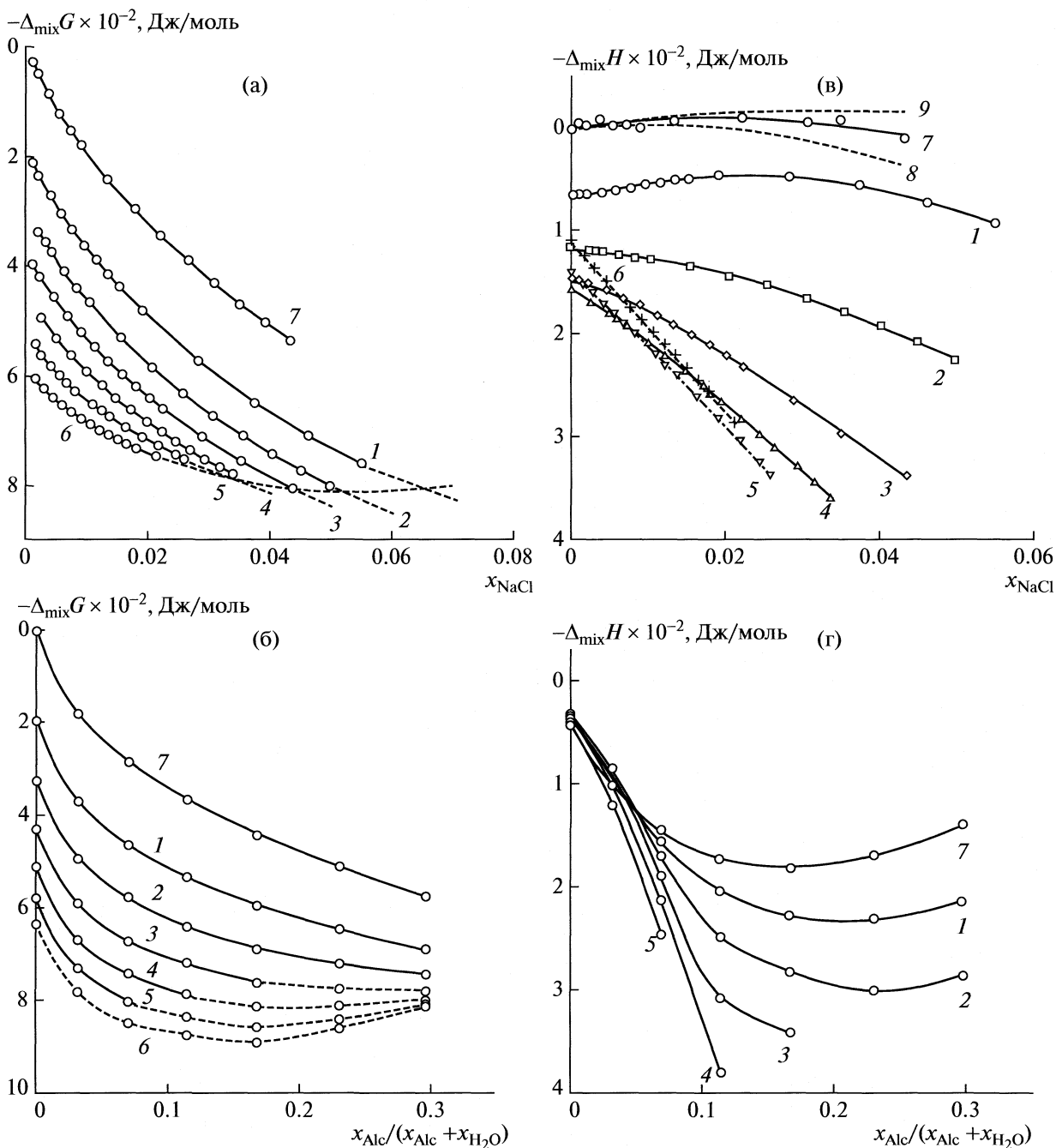
$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_{\text{H}_2\text{O}} \ln x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{Alc}} \ln x_{\text{Alc}} + x_{\text{NaCl}} \ln x_{\text{NaCl}}) + G_x^{\text{ex}} + g_{\text{Born}}^{\text{ex}}$$

Рассчитанные сечения поверхности энергии Гиббса образования тройных растворов при 298.15 К представлены на рис. 2.

Энтальпию смешения тройных растворов рассчитывали по формуле

$$-T^2 \frac{\partial(\Delta_{\text{mix}}G/T)}{\partial T},$$

результаты расчета представлены на рис. 2в, г. Для сравнения на рис. 2в, г показаны энтальпии смешения растворов хлорида натрия в воде, рассчитанные для двух температур по компилированным данным [17]. Графики на рис. 2б и г рассчитаны с шагом 0.01 по  $x_{\text{NaCl}}$ . Точки на рис. 2а и в соответствуют составам растворов, изученных



**Рис. 2.** Изотермические (298.15 К) сечения поверхности энергии Гиббса (а, б) и энтальпии смешения (в, г) растворов системы  $H_2O-2-C_3H_7OH-NaCl$ ; а, в – вдоль разрезов с постоянным соотношением воды и спирта, массовое содержание спирта в растворителе ( $w_{Alc}$ ) равно: 1 – 10.0, 2 – 20.0, 3 – 30.0, 4 – 40.0, 5 – 49.9, 6 – 58.5, 7 – 0 мас. %; б, г – вдоль разрезов с постоянной мольной долей хлорида натрия;  $x_{NaCl}$  равна: 1 – 0.01, 2 – 0.02, 3 – 0.03, 4 – 0.04, 5 – 0.05, 6 – 0.06, 7 – 0. Точки каждого сечения соединены линией. Пунктиром на рис. 2а, б показаны экстраполированные значения функции  $\Delta_{mix}G$ .

экспериментально. Точки на рис. 2б и г принадлежат сечениям для изученных  $w_{Alc}$ .

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

В настоящей работе экспериментально изучены термодинамические свойства растворов си-

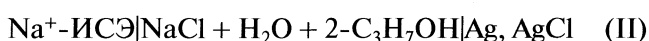
стемы  $H_2O-2-C_3H_7OH-NaCl$  в диапазоне составов растворителя от чистой воды до 58.5 мас. % спирта и ионной силе раствора от 0.01 до 3 моль/кг. Измерения выполнены при двух температурах 298.15 и 323.15 К. По первичным экспериментальным данным – значениям ЭДС электрохимической ячейки I, рассчитаны средне-

ионные коэффициенты активности хлорида натрия. Интегрированием парциальных свойств по методу Даркена определены энергии Гиббса и энтальпии смешения растворов для изученных составов. Как указывалось в работе (см. [1]), неточность определения коэффициентов активности соли в проведенных нами электрохимических экспериментах не превышает 2%. Такая ошибка приводит к погрешности в значении химического потенциала NaCl примерно 100 Дж/моль, а для  $\Delta_{\text{mix}}G$  – примерно 20 Дж/моль.

Для проверки воспроизводимости результатов измерений проведено два опыта при 298.15 К и 20.0 мас. % спирта. Растворы готовились независимо для каждой серии экспериментов. Среднеквадратичное отклонение коэффициентов активности, рассчитанных с помощью параметров двух серий из табл. 3 для четырнадцати составов, равномерно распределенных в интервале от 0.01 до 2.8*m*, составило 0.8%. Такая воспроизводимость укладывается в принятую нами величину погрешности.

На рис. 2 изображены изотермические сечения поверхности энергии Гиббса смешения раствора при постоянных количествах спирта (а) и соли (б). Так как все электрохимические измерения проводились с гомогенными веществами, никаких аномалий на кривых рис. 2а в области измеренных составов нет, наблюдается закономерное смещение их относительно друг друга. Однако при экстраполяции этих кривых в область составов, обогащенных хлоридом натрия, возникают аномалии, характерные для расслаивающихся растворов. Они лучше видны, если рассматривать изотермические сечения поверхности  $\Delta_{\text{mix}}G$  при фиксированных количествах соли (рис. 2б). Так, если по нашим данным построить сечение для мольной доли соли  $x_{\text{NaCl}} = 0.06$ , то оказывается, что минимум на этом сечении приходится на содержание спирта в растворителе 40 мас. % (или в единицах мольных долей  $x_{\text{Alc}}/(x_{\text{Alc}} + x_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.17$ ). Экстраполированные на рис. 2б участки для  $x_{\text{NaCl}} = 0.5, 0.6$  и  $w_{\text{Alc}} = 49.91, 58.48$  имеют практически плоскую форму, что говорит о склонности системы к расслаиванию в этой области составов. Такой результат удовлетворительно согласуется с данными работы [7].

Электрохимические измерения с растворами системы вода – изопропанол – хлорид натрия выполнялись ранее [3]. По результатам измерений электропроводности растворов и ЭДС гальванического элемента



рассчитаны стандартные энергии Гиббса и энтальпии переноса ( $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ ) соли из воды в смешанный растворитель, а также константы ионной ассоциации ( $K_A$ ). Проведенные нами

электрохимические измерения, в принципе, позволяют определить значения  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$  и  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ , однако для этого все опыты должны ставиться с одним и тем же стеклянным ионоселективным электродом. Только в этом случае можно гарантировать, что потенциал асимметрии стеклянного электрода, применяемого в ячейке с водой в качестве растворителя и в ячейке с вводно-спиртовым растворителем, будет одинаков, а следовательно, энергия Гиббса переноса, пропорциональная разнице  $E_0$ , не будет отягощена систематической ошибкой. Измерения, проведенные нами в системе  $\text{H}_2\text{O} - 2 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{NaCl}$ , выполнялись с двумя различными стеклянными электродами, поэтому термодинамические функции переноса хлорида натрия не вычислялись.

Константы ассоциации, приведенные в работе [3] и рассчитанные экстраполяцией к интересующим нас составам, использованы для оценки степени диссоциации ( $\alpha = m_{\text{Na}^+}/m$ ) соли в исследованных водно-изопропанольных растворах.

$w_{\text{Alc}}$ , мас. %	0	10	20	30	40	49.9	58.5
$K_A$	0.4 (0.1)	0.67*	0.93*	1.2 (1.0)	2.8 (1.0)	6.3 (1.5)	13.2*

(звездочкой отмечены  $K_A$ , интерполированные к составам, изученным в настоящей работе).

К сожалению, точность определения этих констант невелика и при  $w_{\text{Alc}} < 50\%$  сравнима с величинами констант, о чем свидетельствуют среднеквадратичные дисперсии константы ассоциации,  $\sigma(K_A)$ , указанные выше в скобках. В этой связи полученные значения степени диссоциации следует рассматривать только как оценочные.

При расчете константы ассоциации

$$K_A = \gamma_{\text{NaCl}}^{(c)} c_{\text{NaCl}} / c_{\text{Na}^+}^2 (\gamma_{\pm}^{(c)})^2 \quad (7)$$

авторы [3] использовали асимметричную систему сравнения, в которой стандартное состояние соответствовало гипотетическому одномолярному раствору. В формуле (7)  $\gamma_{\text{NaCl}}^{(c)}$ ,  $\gamma_{\pm}^{(c)}$  – коэффициенты активности нейтрального комплекса NaCl и соли в растворе соответственно,  $c_{\text{Na}^+}$ ,  $c_{\text{NaCl}}$  – молярности не ассоциированных катионов и комплекса, в сумме дающие общую молярность раствора по хлориду натрия – *c*. Пересчет среднеионных коэффициентов активности и концентраций из одной концентрационной шкалы в другую проводился по известным соотношениям:

$$\gamma_i^{(c)} = \gamma_i^{(m)} (1 + 10^{-3} m M_{\text{NaCl}}) \rho_{\text{H}_2\text{O}} / \rho,$$

$$c_i = \frac{m_i \rho}{10^3 + m M_{\text{NaCl}}},$$

где  $M_{\text{NaCl}}$  — молярная масса соли;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\rho$  — плотности воды и раствора;  $c_i$ ,  $m_i$  — концентрации любого составляющего раствора. Плотность растворов рассчитывалась с помощью концентрационной зависимости объема раствора, полученной нами аппроксимацией экспериментальных данных работ [9, 18–20]:

$$V_m = \sum_{i=1}^3 x_i V_m^{(i)} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 x_i x_j [b_{ij} + c_{ij}(x_j - x_i) + d_{ij}(x_j - x_i)^2] + x_1 x_2 x_3 (c_1 + d_1 x_1),$$

где  $V_m$  — молярный объем тройного раствора;  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — варьируемые параметры. Индексы “1”, “2” и “3” при ‘ $x$ ’ относятся к  $\text{H}_2\text{O}$ , 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $\text{NaCl}$  соответственно. Значения отличных от нуля параметров перечислены ниже:

$$c_1 = -9659.3, d_1 = 2435.2,$$

$$b_{12} = -8.343918 + 0.014813T,$$

$$c_{12} = 4.535559 - 0.005706T,$$

$$b_{13} = 0.6848 - 0.0577T, c_{13} = 14.5804 - 0.1417T,$$

$$d_{13} = -13.0728 - 0.0336T, b_{23} = 6759.3, c_{23} = 4473.5.$$

По аналогии с работой Питцера [21] при расчете коэффициента активности комплекса  $\text{NaCl}$  принимали во внимание взаимодействия трех типов: ион–комплекс, комплекс–комплекс и комплекс–комплекс–комплекс. При этом оказалось, что лучшее описание экспериментальных данных получается при учете только бинарных взаимодействий комплекс–комплекс, что позволило записать формулу для расчета коэффициента активности ассоциата в усеченном виде:

$$\ln(\gamma_{\text{NaCl}}^{(m)}) = m_{\text{NaCl}} \lambda. \quad (8)$$

Значение параметра  $\lambda$  находили при обработке экспериментальных данных по ЭДС аналогично процедуре, описанной выше. Отличие заключалось в том, что варьируемыми параметрами при расчете служили  $E_0$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ ,  $\lambda$ . В уравнения (1, 2) вместо общей моляльности раствора ( $m$ ) подставлялась моляльность свободных (неассоциированных) катионов ( $m_{\text{Na}^+}$ ). Ее значение для каждой экспериментальной точки уточнялось в ходе итерационной процедуры согласования экспериментальных и расчетных величин ЭДС. Ограничения на возможные значения  $m_{\text{Na}^+}$  накладывались условием материального баланса.

В итоге получены наборы значений параметров  $E_0$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ ,  $\lambda$  для каждой серии экспериментальных данных и рассчитаны концентрации неассоциированных ионов и комплекса  $\text{NaCl}$  в изученных растворах. Концентрационные зависимости степени диссоциации хлорида натрия показаны на рис. 3.

Рассчитанная степень диссоциации  $\text{NaCl}$  в растворе с содержанием 20 и 30 мас. % спирта

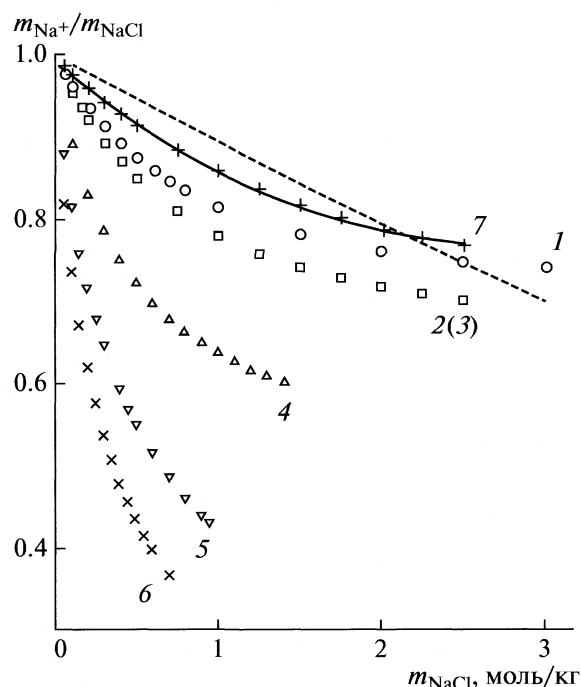


Рис. 3. Рассчитанная степень диссоциации  $\text{NaCl}$  в растворе  $\text{H}_2\text{O}$ –2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – $\text{NaCl}$  при 298.15 К. Массовое содержание спирта в растворителе ( $w_{\text{Alc}}$ ) равно: 1 – 10.0, 2 – 20.0, 3 – 30.0, 4 – 40.0, 5 – 49.9, 6 – 58.5, 7 – 0 мас. %. Пунктир – расчет из [22] в отсутствие спирта в растворителе.

оказалась практически одинаковой (чтобы не загромождать рисунок, результаты для 30 мас. % на график не нанесены). В то же время для остальных растворов наблюдалось закономерное уменьшение значения  $\alpha$  с ростом содержания спирта при фиксированном количестве соли. Это позволяет высказать предположение, что константа ассоциации для смешанного растворителя с содержанием 30 мас. % изопропанола должна иметь другое значение. Например, если предположить, что  $K_A$  для 30 мас. % равна 1.6, а не 1.2, то кривая  $\alpha_{w_{\text{Alc}}=30\%} = f(m)$  окажется примерно посередине между кривыми для 20 и 40 мас. %. Принимая во внимание, что доверительный интервал для  $K_A$  при  $w_{\text{Alc}} = 30$  мас. % составляет  $\pm 2.0$ , такая корректировка вполне допустима.

Полученные нами значения степени диссоциации удовлетворительно согласуются с результатами расчетно-теоретической работы [22]. В ней методами молекулярной динамики рассчитывались параметры химического равновесия в водных растворах хлорида натрия в широком диапазоне температур и давлений. Для описания свойств воды применялась модель SPC/E (Extended Simple Point Charge). Короткодействующие взаимодействия между составляющими раствора описывались потенциалом Леннарда-Джонса, а межйон-

ные — с помощью закона Кулона. Пунктиром на рис. 3 показаны результаты расчета, выполненного в [22] для 298.15 К и давления 1 бар. Средне-квадратичное отклонение этих данных от полученных нами (кривая 7 на рис. 3) составляет ~2%.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-01066-а) и компании УРАЛХИМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамонтов М.Н., Константинова Н.М., Веряева Е.С., Успенская И.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1218.
2. Веряева Е.С., Константинова Н.М., Мамонтов М.Н., Успенская И.А. // Тез. докл. 17-я Междунар. конф. по хим. термодинамике в России, RCCT, июнь 2009, Казань. 2009.
3. Gregorowicz J., Szejgis A., Bald A. // Phys. Chem. Liq. 1996. V. 32. P. 133.
4. Piekarski H. // Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 2127.
5. Marcus Y. // Pure Appl. Chem. 1983. V. 55 (6). P. 977.
6. Marcus Y. // Ibid. 1990. V. 62 (5). P. 899.
7. Chou T.-J., Tanioka A., Tseng H.-C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37 (5) P. 2039.
8. Pitzer K.S., Mayorga G. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77 (19). P. 2300.
9. Saleh M.A., Akhtar S., Nessa M. et al. // Phys. Chem. Liq. 1998. V. 36. P. 53.
10. Akerlof G. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 5 (11). P. 4125.
11. Lopes A., Farelo F., Ferra M.I.A. // J. Sol. Chem. 2001. V. 30 (9). P. 757.
12. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 84<sup>th</sup> ed. N.Y. etc.: CRC press, 2003–2004.
13. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ Академкнига, 2003. 334 с.
14. Шишин Д.И. // Журн. физ. химии. В печати.
15. Balaban A., Kuranov G., Smirnova N. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194–197. P. 717.
16. Rashin A.A., Honig B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89 (26). P. 5588.
17. Silvester L.F., Pitzer K.S. // Ibid. 1977. V. 81 (19). P. 1822.
18. Дакар Г.М., Хакимов П.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71 (4). С. 633.
19. Rogers P.S.Z., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11 (1). P. 15.
20. Новожилев А.Л., Поволоцкий А.В. // Науч. тр. Сев-Кав ГТУ. Серия Физико-химическая. 2002. Вып. 6. С. 1.
21. Pitzer K.S., Silvester L.F. // J. Solution Chem. 1976. V. 5 (4). P. 269.
22. Sherman D.M., Collings M.D. // Geochem. Trans. 2002. V. 3 (11). P. 102.



## ВЗАИМОСЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2010 г. Я. О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого*

*E-mail: shablov@gstu.gomel.by, shablov-ya@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.11.2009 г.

Получены аналитические выражения взаимосвязи объема и энтропии, изобарной теплоемкости, объемного теплового расширения и сжимаемости кристаллических фаз. С использованием найденных выражений описаны парные корреляции названных величин, а также их взаимосвязь с геометрическими характеристиками линии твердофазного равновесия, в том числе, в окрестности тройной точки. Установлен аналитический вид взаимосвязи характеристик полярных модификаций полиморфных кристаллов.

Одной из основных задач теории полиморфизма является объяснение и прогнозирование количественных закономерностей поведения физико-химических характеристик вещества в области его полиморфного превращения. Данная задача может быть решена путем получения явных аналитических выражений температурных и барических зависимостей изучаемых характеристик либо путем анализа их взаимной корреляции. Выражениям зависимостей физико-химических величин от температуры и давления в явном виде традиционно уделяется значительно больше внимания, нежели выражениям взаимной корреляции этих величин. Вместе с тем, вывод явного выражения температурной или барической зависимости возможен только в рамках определенных модельных представлений, в той или иной степени огрубляющих истинный механизм соответствующего явления и ограничивающих область применения такого выражения. Отмеченное затруднение обычно удается обойти при анализе взаимной корреляции между физико-химическими величинами [1, 2].

Корреляционные закономерности, свойственные кристаллическим фазам, изучаются давно (например, [3]). Однако в подавляющем большинстве случаев при этом рассматриваются корреляции “состав–свойство”. В настоящей работе исследованы закономерности взаимной корреляции термодинамических характеристик полиморфных кристаллов.

В середине прошлого века для описания такой корреляции были предложены соотношения [4]

$$C_p = \frac{\alpha T}{\gamma} + \text{const}, \quad \alpha = \frac{\beta}{\gamma} + \text{const}, \quad (1)$$

где  $C_p$  – изобарная теплоемкость,  $\gamma = dT_\lambda/dp$ ,  $T_\lambda$  – температура фазового перехода,  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $\alpha = V_0^{-1}(\partial V/\partial T)_p$  – коэффициент объемного теплового расширения,  $\beta = -V_0^{-1}(\partial V/\partial T)_p$  – объемная сжимаемость,  $V$  – молярный объем,  $V_0$  – молярный объем при стандартных условиях. Изначально при выводе (1) использовался ряд допущений. Позднее было доказано [5], что формулы (1) можно получить, опираясь только на предположение постоянства наклона линии фазового равновесия:

$$\gamma = \text{const}. \quad (2)$$

Это обстоятельство значительно укрепило доверие к формулам (1), завоевавшим признание [6, 7] несмотря на неопределенность постоянных слагаемых в правых частях этих формул. Между тем, равенство (2) и доказательство [5] верны только для фазовых переходов III рода; для подавляющего большинства фазовых превращений, являющихся переходами I рода, равенство (2) несправедливо и может выполняться лишь приблизительно [8].

Чтобы установить истинный характер взаимосвязи между теплоемкостью, тепловым расширением и сжимаемостью, рассмотрим величины

$$\gamma_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \gamma_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T, \quad (3)$$

где  $S$  – молярная энтропия. Если эволюция однофазного состояния кристалла однозначно отображается непрерывными пространственными кривыми на поверхностях термодинамического потенциала  $\phi(T, p)$ , внутренней энергии  $U(S, V)$ , сводной энергии  $\phi(T, V)$  и энтальпии  $H(S, p)$ , то величины  $\gamma_S$  и  $\gamma_V$  определяют термодинамические

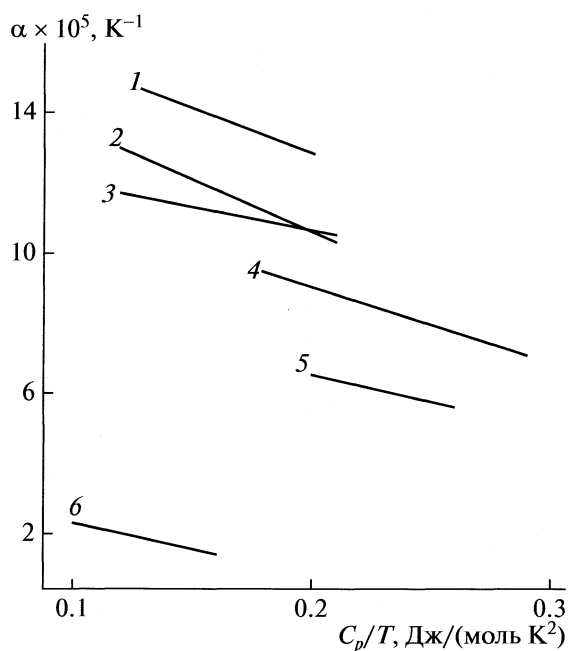


Рис. 1. Взаимосвязь приведенной теплоемкости  $C_p/T$  и коэффициента объемного теплового расширения для KBr (1), NaCl (2), KCl (3), KI (4), CaF<sub>2</sub> (5) и ZnO (6).

траектории согласованного изменения температуры и давления либо объема и энтропии при неизменном значении соответствующего третьего параметра. Рассмотрение таких траекторий на поверхностях термодинамического потенциала и внутренней энергии непродуктивно, так как параметры  $T, p$  для поверхности  $\phi(T, p)$  и параметры  $S, V$  для поверхности  $U(S, V)$  — независимые переменные. Проанализируем расположение изучаемых траекторий на поверхностях свободной энергии и энтальпии.

Полные кривизны этих поверхностей

$$K_\phi = \frac{D_\phi}{(1 + S^2 + p^2)^2}, \quad K_H = \frac{D_H}{(1 + T^2 + V^2)^2}, \quad (4)$$

где

$$D_\phi = \begin{vmatrix} \frac{C_V}{T} & \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{vmatrix}, \quad D_H = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_p} & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \end{vmatrix},$$

$C_V$  — изохорная теплоемкость; для упрощения записи все задействованные в равенствах (4) величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в какой-либо реперной точке фазовой диаграммы. Поскольку  $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$ ,  $p = -(\partial\phi/\partial V)_T$ , величина  $\gamma_S$  определяет траекторию

на цилиндрической поверхности  $\phi(T, V)$ , образующая которой соответствующим образом наклонена к оси  $T$  ( $S = \text{const}$ ) и к оси  $V$  ( $p = \text{const}$ ). Аналогично, в силу равенств  $V = (\partial H/\partial p)_S$ ,  $T = (\partial H/\partial S)_p$ , величина  $\gamma_V$  определяет траекторию на цилиндрической поверхности  $H(S, p)$ , образующая которой соответствующим образом наклонена к оси  $p$  ( $V = \text{const}$ ) и к оси  $S$  ( $T = \text{const}$ ). Между тем, выражения (4) указывают на то, что при  $T > 0$

$$K_\phi < 0, \quad K_H < 0,$$

т.е.  $\phi(T, V)$  и  $H(S, p)$  — поверхности гиперболического типа. С учетом этого лежащие на них траектории, определяемые величинами  $\gamma_S$  и  $\gamma_V$ , могут одновременно принадлежать цилиндрическим поверхностям лишь в том случае, если

$$\gamma_S = \text{const}, \quad (5)$$

$$\gamma_V = \text{const}. \quad (6)$$

Из (3), (5), (6) следует, что при  $p = \text{const}$

$$V = \gamma_S S + V_0, \quad (7)$$

а при  $T = \text{const}$

$$V = \gamma_V S + V_0. \quad (8)$$

Помимо этого, ввиду соотношений

$$\alpha T/C_p = \gamma_S/V_0, \quad (9)$$

$$\beta/\alpha = \gamma_V \quad (10)$$

из равенств (5) и (6) вытекает, что температурные зависимости величин  $C_p/T$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  совпадают с точностью до постоянного множителя.

Литературные данные [9–11] позволили произвести количественную проверку этого результата. Экспериментальные значения  $\alpha$  и  $C_p/T$  при атмосферном давлении, взятые при одной и той же температуре, служили координатами точек, наносимых на плоскость ( $C_p/T$ ;  $\alpha$ ) рис. 1. Зависимости  $\alpha(C_p/T)$  для NaCl, KCl, KBr, KI, CaF<sub>2</sub> и ZnO, полученные таким построением, оказались прямолинейными, как это и предусматривается соотношениями (5), (9).

При обсуждении выражений (1) уже отмечалось, что линия фазового равновесия I рода не может быть прямой. Кривизна этой линии (а точнее, наклон ее касательной) определяется уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\gamma = T_\lambda \Delta V / \Theta, \quad (11)$$

где  $\Theta$  — теплота фазового перехода;  $\Delta$  здесь и далее обозначает приращение соответствующей величины при фазовом переходе. Ввиду того, что линия фазового равновесия также не может иметь точек перегиба [8], фазовое равновесие при некоторой температуре  $T_\lambda$  можно дополнительно охарактеризовать величиной выпуклости линии  $T_\lambda(p)$

в рассматриваемой точке:  $\Gamma_T = d^2T_\lambda/dp^2$ . Например, при атмосферном давлении линия равновесия красной и желтой модификаций иодида ртути (II)  $\text{HgI}_2$  имеет наклон  $\gamma = (0.237 \pm 0.021) \text{ К/МПа}$  и выпуклость  $\Gamma_T = -(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ К/Па}^2$  [12]. В общем случае

$$\Gamma_T = -T_\lambda \frac{V_0 \Theta \Delta\beta + \Delta V \Delta C_p}{\Theta^2}. \quad (12)$$

Линия  $T_\lambda(p)$  может иметь экстремум –  $T$ -экстремум по терминологии [13]. Согласно (11), в точке  $T$ -экстремума  $\Delta V = 0$ , а уравнение (12) значительно упрощается:

$$\Gamma_T = -V_0 T_\lambda \frac{\Delta\beta}{\Theta}. \quad (13)$$

При построении фазовой диаграммы на  $p$ ,  $T$ -плоскости можно рассматривать не зависимость  $T_\lambda(p)$ , а обратную зависимость  $p_\lambda(T)$ . Последнее становится неизбежным, если у кривой  $p_\lambda(T)$  обнаруживается экстремум ( $p$ -экстремум [13]), делающий зависимость  $T_\lambda(p)$  неоднозначной. В указанном случае выпуклость кривой  $p_\lambda(T)$  определяется величиной  $\Gamma_p = d^2p_\lambda/dT^2$ , которая выражается через характеристики граничащих фаз следующим образом:

$$\Gamma_p = \frac{V_0 \Theta \Delta\beta + \Delta V \Delta C_p}{T(\Delta V)^2}. \quad (14)$$

В точке  $p$ -экстремума имеет место равенство  $\Theta = 0$ , а выпуклость кривой  $p_\lambda(T)$  определяется выражением

$$\Gamma_p = \Delta C_p / T \Delta V. \quad (15)$$

Равенства (12)–(15) применимы не только к линиям равновесия структурных модификаций, но и к кривой плавления. Однако даже при таком “расширенном” подходе  $p$ -экстремум встречается на фазовых диаграммах очень редко. До настоящего времени существование такой точки достоверно установлено лишь у шести веществ, перечисленных в табл. 1. Там же указаны координаты их  $p$ -экстремумов, определенные по результатам экспериментов [14–18].

В отличие от  $p$ -экстремума,  $T$ -экстремум встречается сравнительно часто; как правило, это максимум. Известные к настоящему времени вещества, на фазовых диаграммах которых имеется  $T$ -экстремум, перечислены в табл. 2, где также указаны координаты  $T$ -экстремумов, определенные на основании литературных данных [12, 14, 15, 19–45].

Таблица 1. Координаты  $p$ -экстремума

Вещество	$p_\lambda$ , ГПа	$T$ , К
$^3\text{He}$	$2.923 \times 10^{-3}$	0.3166
$^4\text{He}$	$2.533 \times 10^{-3}$	0.77
$\text{NaClO}_4$	3.18	398
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	4.7	1060
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	0.17	123.7
$(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$	0.1	107.1

Среди обсуждаемых веществ выделяются щелочные металлы, у которых, вероятно, каждая полиморфная модификация имеет  $T$ -максимум на линии плавления.

На современном этапе достоверно установлены положения двух  $T$ -максимумов на фазовых диаграммах рубидия и цезия. Положение второго (низкотемпературного)  $T$ -максимума на фазовой диаграмме натрия нуждается в дальнейшем уточнении. Особый интерес вызывает фазовая диаграмма калия. Пока удалось установить положение только одного его  $T$ -максимума; другой  $T$ -максимум, возможно, располагается в области давлений  $p > 30$  ГПа. Вместе с тем, исходя из имеющихся экспериментальных данных [45], можно предположить, что еще один (низкотемпературный)  $T$ -максимум на фазовой диаграмме калия весьма близок к его тройной точке, достигаемой при  $p \approx 10$  ГПа, или даже совпадает с этой точкой.

Такое совпадение принципиально возможно для любого кристаллического вещества. В общем случае взаимосвязь термодинамических характеристик фаз в тройном равновесии выражается вытекающими из уравнения Клапейрона–Клаузиуса равенствами

$$\gamma_{(1-2)}^{\Theta_{(1-2)}} = \gamma_{(1-3)}^{\Theta_{(1-3)}} - \gamma_{(2-3)}^{\Theta_{(2-3)}}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\gamma_{(1-2)} + \gamma_{(1-3)}}{\gamma_{(1-2)} + \gamma_{(2-3)}} = \\ & = \frac{\Theta_{(1-3)}^{\Theta_{(2-3)}} \Delta V_{(1-2)} + \Theta_{(1-2)}^{\Theta_{(2-3)}} \Delta V_{(1-3)}}{\Theta_{(1-3)}^{\Theta_{(2-3)}} \Delta V_{(1-2)} + \Theta_{(1-2)}^{\Theta_{(1-3)}} \Delta V_{(2-3)}}, \end{aligned} \quad (17)$$

где нижний индекс ( $i-j$ ) обозначает предельное значение соответствующей величины при стремлении фигуративной точки фазовой диаграммы к тройной точке вдоль линии равновесия  $i$ -й и  $j$ -й фаз. Если же тройная точка одновременно является точкой  $T$ -максимума линии равновесия фаз 1 и 2 (т.е.  $\gamma_{(1-2)} = 0$ ,  $\Delta V_{(1-2)} = 0$ ), то в таком случае

Таблица 2. Координаты  $T$ -экстремума

Вещество	$p$ , ГПа	$T_\lambda$ , К
H <sub>2</sub>	≈90	≈900
Na	≈31	≈1000
	≈80	≈700
K	17	660
Rb	≈7	563.5
	11.13	544
Cs	2.015	473.5
	3	471.2
C	6	4723
Ba	1.8	1039
Se	5	963
Te	1.26	741.5
Eu	3.5	1268
Pu	6	708
U	3.5	1453
UO <sub>2</sub>	6 ± 0.6	3348 ± 100
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.62	713
Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	2.78	366
Ag <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub>	1.91	343.5
Ag <sub>8</sub> SnSe <sub>6</sub>	0.26	358
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>6</sub>	0.4	247.7
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.24 ± 0.05	767
NaClO <sub>3</sub>	0.6 ± 0.05	558
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	3.35	968
KNO <sub>2</sub>	0.7	739
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	2.38	652
KAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	0.21	129.5
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.11	749.7
CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	2.88	647
Ca(OH) <sub>2</sub>	~0.58	1082
Ca <sub>2</sub> Ba(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub>	0.32	281
BaMnF <sub>4</sub>	0.91	261
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	~3.9	579
TiBF <sub>4</sub>	0.6	745
Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.9	537
[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> MnCl <sub>4</sub>	0.08	298
(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.92	353.4
C <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> H <sub>16</sub>	0.53	15.91
BN	6.46	3800
HgI <sub>2</sub>	0.48	461
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1.72 ± 0.02	1026 ± 2
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1.65 ± 0.02	878 ± 2
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1.7	938

для тройной точки вместо (16) и (17) будет иметь равенства

$$\gamma_{(1-3)}\Theta_{(1-3)} = \gamma_{(2-3)}\Theta_{(2-3)}, \quad \Delta V_{(1-3)} = \Delta V_{(2-3)}. \quad (18)$$

Многие неметаллические полиморфные кристаллы при переходе в низкотемпературную модификацию приобретают полярную структуру. Основной характеристикой фазового состояния полярной модификации полиморфного кристалла является его электрическая поляризация  $P$ , о которой судят по результатам наблюдения пьезоэлектрического либо пьезоэлектрического эффекта [46]. Взаимосвязь этих эффектов выражается равенством

$$\Pi = \Psi_v / \gamma_v. \quad (19)$$

Здесь  $\Pi = (\partial P / \partial T)_X$  — пьезоэлектрический коэффициент,  $\Psi_v = (\partial P / \partial X)_T$  — пьезоэлектрический коэффициент;  $\gamma_v = -(\partial T / \partial X_v)_P = -(\partial T / \partial X_v)_x$ ;  $X_v$  ( $v = 1, 2, \dots, 6$ ) — механическое напряжение,  $x$  — деформация. Анализируя свойства поверхности  $\tilde{H}(S, X)$  энтальпии анизотропного напряженного кристалла подобно тому, как это было сделано выше для поверхности  $H(S, p)$  [см. обсуждение равенств (3), (4)], нетрудно убедиться, что

$$\gamma_v = \text{const}. \quad (20)$$

С учетом (19) это означает, что температурные зависимости пьезокоэффициента и пьезокоэффициентов полярного кристалла совпадают с точностью до постоянного множителя. Доказанная прямая пропорциональность величин  $\Pi$  и  $\Psi$  подтвердилась при обработке экспериментальных данных о температурных зависимостях пьезо- и пьезокоэффициентов полярных модификаций дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [47, 48], танталата лития  $\text{LiTaO}_3$  [49, 50] и германата свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  [51]. Пары значений пьезо- и пьезокоэффициента, соответствующих одной и той же температуре, использовались в качестве координат точек на плоскости ( $\Pi, \Psi$ ). Зависимости  $\Psi(\Pi)$ , полученные таким построением, представлены на рис. 2.

Таким образом, получены аналитические выражения взаимосвязи объема и энтропии, изобарной теплоемкости, объемного теплового расширения и сжимаемости кристаллических фаз. Предложенные выражения позволяют описать парные корреляции названных величин (5)–(10) и их взаимосвязь с геометрическими характеристиками линии твердофазного равновесия (12), (14), в том числе, в окрестности тройной точки (16)–(18). Найден аналитический вид взаимосвязи характеристик полярных модификаций полиморфных кристаллов (19), (20). Продемонстрировано хорошее согласие выявленных корреляцион-

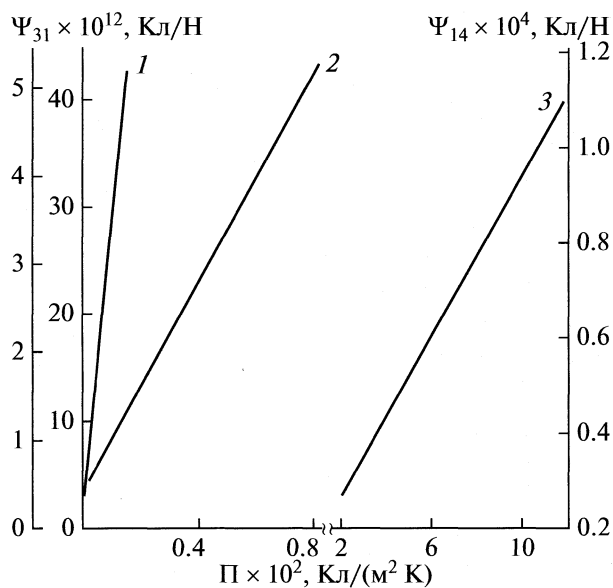


Рис. 2. Зависимости пьезоэлектрического коэффициента  $\Psi_{31}$  германата свинца (1, левая шкала) и танталата лития (2, средняя шкала) и пьезоэлектрического коэффициента  $\Psi_{14}$  дигидрофосфата калия (3, правая шкала) от пирокоэффициента.

ных закономерностей с имеющимися в литературе экспериментальными данными (рис. 1 и 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Correlation Analysis in Chemistry / Ed. by N. Chapman & J. Shorter. N.Y.: Acad. Press, 1978. 541 p.
2. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. Минск: Университетское, 1989. 88 с.
3. Воробьев А.А. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 6. С. 1065.
4. Pippard A. // Philosoph. Mag. 1956. V. 1. № 5. P. 473.
5. Романовский Т.Б., Семенченко В.К. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 4. С. 1007.
6. Garland C. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 4. P. 1005.
7. Зарембовская Т.А., Варикаш В.М., Пункевич П.А. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 1942.
8. Шабловский Я.О. // Там же. 2009. Т. 83. № 6. С. 1039.
9. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Bd 2. Ergänzung und Erweiterung zu Bd 1. Berlin: Springer, 1969.
10. Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
11. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.

12. Klement W., Cohen L. // J. Chem. Society. Faraday Transactions. Ser. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1984. V. 80. № 7. P. 1831.
13. Халдояниди К.А. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 139.
14. Young D. Phase Diagrams of the Elements. University of California Press, 1991, 280 p.
15. Tonkov E. Yu., Ponyatovsky E.G. Phase Transformations of Elements under High Pressure. (Advances in Metallic Alloys, V. 4). Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. 392 p.
16. Кузнецова Л.М., Цвигунов А.Н., Бурдина К.П. // Геохимия. 1979. № 2. С. 254.
17. Krauzman M., Pick R., Le Calvé N., Pasquier B. // J. de Physique. 1983. V. 44. № 7. P. 849.
18. Samara G., Peercy P., Morosin B. // Solid State Communications. 1973. V. 13. № 9. P. 1525.
19. Еремец М.И., Троян И.А. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 4. С. 198.
20. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
21. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. В 2-х т. М.: Металлургия, 1988. Т. 1. 464 с. Т. 2. 358 с.
22. Курдюмов А.В. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. М.: Металлургия, 1994. 318 с.
23. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M. // J. Chem. Physics. 1961. V. 35. № 2. P. 383.
24. Bundy F.P. // Ibid. 1963. Vol. 38. № 3. P. 631.
25. Jayaraman A., Klement W., Kennedy G. // Phys. Rev. Letters. 1963. V. 10. № 9. P. 387.
26. Hejny C., Falconi S., Lundegaard L., McMahon M. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 174119-1.
27. Jayaraman A. // Phys. Rev. 1964. V. 135. № 4A. P. A1056.
28. Liptai R., Friddle R. // J. Less Common Metals. 1966. V. 10. № 4. P. 292.
29. Martinez-Canales M., Bergara A. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. № 9. P. 2151.
30. Lundegaard L. Thesis. Univ. of Edinburgh, 2007. 111 p.
31. Falconi S., Lundegaard L., Hejny C., McMahon M. // Phys. Rev. Letters. 2005. V. 94. P. 125507-1.
32. Pistorius C. // J. Chem. Physics. 1967. V. 46. № 6. P. 2167.
33. Pistorius C. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 9. P. 1811.
34. Rapoport E. // J. Chem. Physics. 1967. V. 46. № 9. P. 3279.
35. Rapoport E. // J. Ibid. 1966. V. 45. № 8. P. 2721.
36. Fujimoto S., Yasuda N., Kameyama S. // J. Physics D: Applied Physics, 1980. V. 13. № 15. P. L95.
37. Rapoport E., Clark J., Richter P. // J. Solid State Chemistry. 1978. V. 24. № 3-4. P. 423.
38. Hart S., Richter P., Clark J., Rapoport E. // J. Solid State Chemistry. 1981. V. 37. № 3. P. 302.

39. *Pistorius C.* // American J. Sci. 1963. V. 261. № 1. P. 79.
40. *Keve E., Abrahams S., Bernstein J.* // J. Chem. Physics. 1969. V. 51. № 11. P. 4928.
41. *White C., Pistorius C.* // J. Solid State Chemistry. 1972. V. 4. № 2. P. 195.
42. *Gesi K., Ozawa K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. № 2. P. 627.
43. *Darnell A., McCollum W.* // J. Chem. Physics. 1971. V. 55. № 1. P. 116.
44. *Киркинский В.А., Якушев В.Г.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 27.
45. *Zha C.-S., Boehler R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 12. P. 3199.
46. *Curtin D., Lain P.* // Chem. Rev. 1981. V. 81. № 6. P. 525.
47. Пирозлектрический эффект / Под ред. Новик В.К., Пало Г.С., Карякина Н.Ф. и др. Серия ГСССД. М.: Госстандарт СССР, 1976. 36 с.
48. *Ess H.* Thesis. Eidg. Techn. Hochschule. Zürich, 1946.
49. *Glass A.M.* // Phys. Rev. 1968. V. 172. № 2. P. 564.
50. *Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N.* // Japan. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. № 9. P. 1127.
51. *Iwasaki H., Miyazawa S., Koizumi H. et al.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 4907.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66-9: 661.571.1+661.665.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
БОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
N-ТРИМЕТИЛБОРАЗИНА и ВОДОРОДА

© 2010 г. А. А. Титов\*, А. Н. Голубенко\*\*, М. Л. Косинова\*, Ф. А. Кузнецов\*

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

\*\* Новосибирский государственный университет  
E-mail: marina@che.nsk.su

Поступила в редакцию 23.11.2009 г.

Проиллюстрированы возможности использования программы минимизации функции энергии Гиббса ( $G_{\min}$ ) в многофазных многокомпонентных системах. Проведено термодинамическое моделирование процесса химического осаждения из газовой фазы в системе В–С–N–H–O при пониженном давлении (13.3 Па) в широком интервале температур синтеза (300–1300 К) с использованием исходной газовой смеси N-триметилборазина с водородом. Показана возможность получения пленок различного состава и определены границы условий осаждения покрытий общего состава  $BC_xN_y$ .

Набор уникальных функциональных характеристик (высокая твердость, механическая прочность, химическая инертность и устойчивость к окислению, оптическая прозрачность, диэлектрические свойства и др.) материалов на основе фаз, принадлежащих к системе В–С–N, обуславливает постоянный интерес исследователей к получению и изучению пленок этих соединений. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с участием летучих борсодержащих соединений широко используется для получения пленок нитридов, карбидов и карбонитридов бора.

В данной работе рассматривается возможность получения пленок различного состава  $BC_xN_y$  из смеси летучего соединения триметилборазина  $B_3N_3H_3(CH_3)_3$  (ТМБ) с дополнительными газами, в частности с водородом. Возможность получения пленок различного состава  $BC_xN_y$  была ранее показана нами на примере смесей газообразных борсодержащих летучих соединений – предшественников состава  $NR_3 \cdot BH_3$  с дополнительными газами  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  [1, 2], а также смеси ТМБ с азотом [3].

Изменение состава исходных газовых смесей и параметров процесса позволило получать пленки карбонитрида бора различного состава. Предварительным этапом в определении области условий проведения таких CVD процессов является термодинамическое моделирование процессов в различных многокомпонентных системах, в результате которого определяется состав газовой фазы и состав находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз. В реальных процессах система может находиться в условиях, отличаю-

щихся от равновесных, а следовательно, термодинамический подход не гарантирует однозначной рекомендации для выбора условий проведения сложного процесса по получению конденсированной фазы заданного состава. Тем не менее, результаты термодинамического моделирования позволяют определить, как влияют задаваемые параметры процесса на состав получаемого покрытия, и направление изменения параметров системы для более надежного решения поставленной задачи.

Цель данной работы – продемонстрировать возможности прикладной вычислительной программы в составе базы термодинамических данных БНД СМЭТ ИНХ СО РАН (Банк данных свойств материалов электронной техники) на примере изучения условий получения покрытий общего состава  $BC_xN_y$  из исходной газовой смеси ТМБ с водородом при пониженном давлении с учетом влияния примеси кислорода в исходной газовой смеси, источником которого могут быть остаточные газы в реакционной камере.

*Термодинамический расчет*

Традиционно для нахождения условий осаждения различных фаз используется метод расчета, основанный на нахождении минимума энергии Гиббса системы ( $G_{\min}$ ) в рассматриваемых многокомпонентных системах. Он подробно описан на примере системы В–N–Cl–H в работе [4]. Решение задачи нахождения  $G_{\min}$  в открытой по осаждаемым веществам системе фактически сводится к расчету равновесий в закрытой системе, со-

держашей газовую фазу. В работе [5] приводится математическая постановка подобной задачи с формулировкой уравнений материального баланса (МБ) для расчета равновесия в закрытой системе с применением к решению задачи в проточном реакторе. Сформулируем задачу расчета равновесия в закрытой системе, состоящей из газовой фазы и нескольких конденсированных фаз постоянного состава. Равновесие при фиксированной температуре  $T$  и общем давлении в системе  $P$  характеризуется минимумом энергии Гиббса:

$$G(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^s n_i(\mu_i^\circ(T) + RT \ln Px_i) + \sum_{i=s+1}^N n_i \mu_i^\circ(T),$$

где  $s$  — число газообразных специй,  $N$  — общее количество веществ в системе,  $\mu^\circ$  — стандартная мольная функция Гиббса  $i$ -го соединения,  $n_i$  — количество молей  $i$ -го вещества в системе,  $x_i$  — мольная доля  $i$ -й специи в газовой фазе. Первые  $s$  соединений являются газообразными специями; остальные — конденсированные фазы постоянного состава.

При этом выполняются условия сохранения материального баланса (уравнения МБ) и условия неотрицательности:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ij} n_i = b_j, \quad j = 1, \dots, m, \quad n_i \geq 0, \quad (1)$$

где  $m$  — число компонентов системы,  $\alpha_{ij}$  — элементы матрицы составов, обозначающие число атомов  $j$ -го сорта в  $i$ -м соединении,  $b_j$  — валовое количество  $j$ -го компонента.

Подобную постановку задачи можно применить и для термодинамической системы, открытой по одному или нескольким конденсированным веществам. Пусть необходимо произвести расчет равновесия при условиях, когда одна из конденсированных фаз, например  $(s+1)$ -я, обязательно присутствует в системе. Проведем исключение переменной, соответствующей этому соединению. Пусть элемент матрицы составов  $\alpha_{s+1j} \neq 0$ . Обменяем местами строки так, чтобы  $j$ -я стала последней. Из всех остальных строк вычтем последнюю с таким коэффициентом, чтобы обнулится весь  $(s+1)$ -й столбец, кроме последнего элемента.

Аналогичное линейное преобразование выполним и для вектора-строки, соответствующей линейной части целевой функции Гиббса, преобразовав ее так, чтобы исключить вхождение в нее переменной  $n_{s+1}$ . Описанные только что линейные преобразования уменьшают количество искомым переменных на одно и уменьшают число уравнений МБ. Изменяется также и значение целевой функции, которая представляет собой комбинацию правых частей уравнений МБ и фактически является константой. Теперь целевая функ-

ция не зависит от исключенной переменной. Подобные преобразования следует выполнить для всех обязательно осаждаемых фаз. Таким способом будут заданы уравнения МБ в виде инвариантов. Все преобразования над строками матрицы МБ и над строками единичной матрицы будут продемонстрированы на примере закрытой системы В–N–O. Запишем входные данные задачи расчета равновесия в системе в виде следующей таблицы:

Компоненты	Газовая фаза	$\text{BN}_{\text{cr}}$	Инварианты			Правые части МБ
O	—	0	1	0	0	$b_O$
N	—	1	0	1	0	$b_N$
B	—	1	0	0	1	$b_B$
$G_{\text{системы}}$	$\mu_{\text{газ}}^\circ$	$\mu_{\text{BN}}^\circ$	$\mu_O^\circ$	$\mu_N^\circ$	$\mu_B^\circ$	

В приведенном примере  $m = 3$ . Изначально в качестве инвариантов выступают количества молей компонентов системы:  $n(\text{O})$ ,  $n(\text{N})$ ,  $n(\text{B})$ , которым соответствует единичная подматрица матрицы составов. Отдельно выделен столбец состава конденсированного вещества  $\text{BN}_{\text{cr}}$ , которое предполагается обязательно присутствующим в системе. Остальные формы, включая и газообразные специи, предполагаются возможно присутствующими. Последняя строка содержит коэффициенты линейной составляющей функции  $G$ .

Справа записан столбец валового содержания компонентов. Для построения инвариантов к фазе  $\text{BN}$ , выбирается ненулевой элемент вектора состава  $\text{BN}$  — в третьей строке. Он является “ведущим” при преобразованиях матрицы составов. Для того, чтобы обнулить вектор состава  $\text{BN}$ , из элементов второй строки вычтем соответствующие элементы третьей строки с коэффициентом 1. Из строки с элементами функции  $G$  вычтем соответствующие элементы третьей строки с коэффициентом  $\mu_{\text{BN}}^\circ$ , с тем, чтобы обнулить коэффициент линейной составляющей  $G$ , соответствующий  $\text{BN}_{\text{cr}}$ . Окончательно имеем:

Компоненты	Газовая фаза	$\text{BN}_{\text{cr}}$	Инварианты			Правые части МБ
O	—	0	1	0	0	$b_O$
N	—	0	0	1	—1	$b_N - b_B$
B	—	1	0	0	1	$b_B$
$G_{\text{системы}}$	$\mu_{\text{газ}}^\circ$	0	$\mu_O^\circ$	$\mu_N^\circ$	$\mu_B^\circ - \mu_{\text{BN}}^\circ$	

Значения термодинамических характеристик газофазных специй изменятся соответствующим образом. Теперь третью строку и столбец, соот-



ветствующий  $\text{BN}_{\text{cr}}$  можно исключить из рассмотрения – вся необходимая информация о системе сохранена выполненными преобразованиями:

Газовая фаза	Инварианты				Правые части МБ
–	0	1	0	0	$b_{\text{O}}$
–	0	0	1	–1	$b_{\text{N}} - b_{\text{B}}$
$\mu_{\text{газ}}^{\circ}$	0	$\mu_{\text{O}}^{\circ}$	$\mu_{\text{N}}^{\circ}$	$\mu_{\text{B}}^{\circ} - \mu_{\text{BN}}^{\circ}$	

Важными свойствами функции  $G$  являются экстенсивность и аддитивность. Это означает, что при пропорциональном изменении элементов вектора аргументов, значение функции изменится с тем же коэффициентом пропорциональности  $k$ . Указанное свойство позволяет получить решение сформулированной задачи для вектора правых частей МБ  $k\mathbf{b}$ , если оно уже получено для вектора  $\mathbf{b}$ . Другим способом расширения круга решенных задач по завершении проведенного расчета равновесия является изложенное выше представление МБ в виде инвариантов. Действительно, пользуясь исключенными из постановки задачи уравнениями МБ, с использованием которых строились инварианты, можно определить исходные значения валовых количеств компонентов системы. В приведенном примере системы В–N–O результаты расчета применимы ко всем задачам, где значение второго инварианта  $b_{\text{N}} - b_{\text{B}}$  остается постоянным, невзирая на значения  $b_{\text{N}}$  и  $b_{\text{B}}$  в отдельности. Вычислить же каждую из этих величин можно по окончании расчета, используя выражение для  $b_{\text{B}}$ :

$$b_{\text{B}} = \sum_{i=1}^s \alpha_{i\text{B}} n_i + n_{\text{BN}}$$

Указанные свойства решений задач расчета равновесия в закрытой системе позволяют формулировать задачу и для проточного реактора, когда нельзя говорить о конечном числе молей компонентов в системе, но можно указать относительные количества величин инвариантов, определяемых потоками газообразных соединений на входе. В этом случае и значение энергии Гиббса трактуется как величина относительная. При наличии в системе неосаждаемого компонента (O в приведенном примере) все задаваемые значения инвариантов и целевой функции тракуются как отношения к величине неосаждаемого компонента. Если же все компоненты системы являются осаждаемыми в какой-то из фаз, то в качестве опорной величины можно выбрать один из инвариантов.

На примере системы В–С–N–H–(O) проиллюстрированы возможности использования программы минимизации функции энергии Гиббса ( $G_{\text{min}}$ ) в многофазных многокомпонентных системах. Проведено моделирование процессов осаждения различных покрытий из газовой смеси N-триметилборазина с водородом для двух случаев: с и без учета возможной примеси кислорода.

**Система В–С–N–H.** В данной системе состав конденсированной фазы и находящейся в равновесии с ней газовой фазы определен при фиксированном значении общего давления в реакционной системе  $p_{\text{общ}} = 13.3$  Па в широком интервале температур (300–1300 К) и различных составах исходной газовой фазы. Результаты расчетов показали, что в указанной области условий существует две области, отличающиеся по фазовому составу. Температурная граница этих фазовых областей зависит и от величины  $R^{\circ} = p^{\circ}(\text{H}_2)/p^{\circ}(\text{ТМБ})$ , и от величины общего давления газовой смеси (рис. 1). При более низком общем давлении в системе температурная граница этих фазовых областей проходит ниже.

При высоких температурах можно предполагать получение тройного соединения  $\text{BC}_x\text{N}_y$  в области существования нитрида бора и углерода. Согласно расчетным данным, атомный состав конденсированной фазы может быть выражен формулой  $\text{B}_3\text{C}_3\text{N}_x$  и зависит, главным образом, от температуры в зоне осаждения и, в меньшей степени, от величины общего давления. При температурах выше  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  (и при которых еще не образуется карбид бора) общий атомный состав

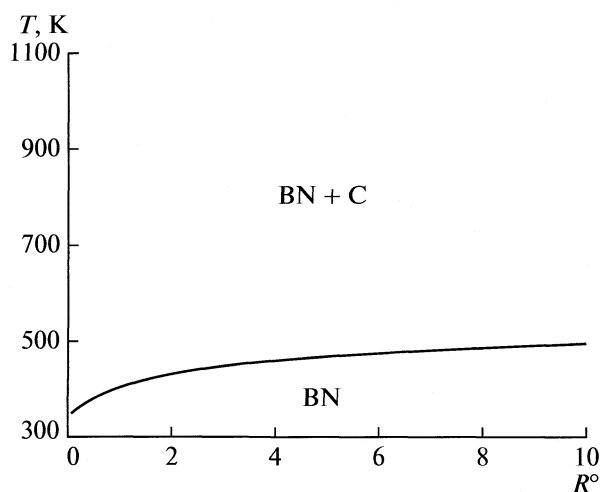


Рис. 1. Температурная зависимость фазовых границ в системе В–С–N–H для исходной газовой смеси ТМБ + H<sub>2</sub> при  $p_{\text{общ}} = 13.3$  Па;  $R^{\circ} = p_{\text{H}_2}^{\circ}/p_{\text{ТМБ}}^{\circ}$ .

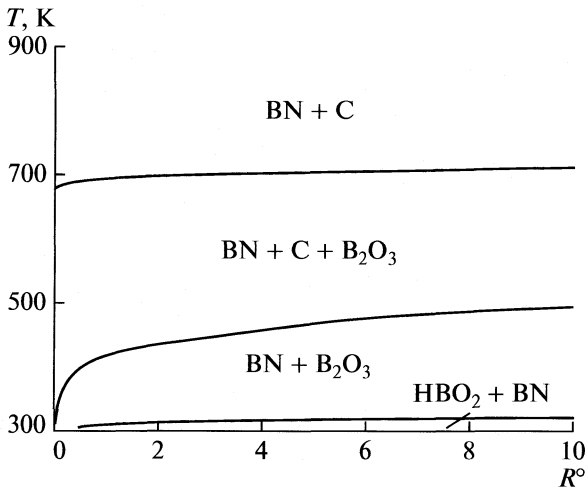


Рис. 2. Сечения CVD фазовой диаграммы В–С–N–H–O для исходной газовой смеси ТМБ + H<sub>2</sub> ( $R^\circ = 1$ ) при  $p_{\text{общ}} = 13.3$  Па,  $p_{\text{ост}} = 0.40$  Па.

конденсированных фаз соответствует формуле BNC, т.е. В : N : С = 1 : 1 : 1, что совпадает с атомным составом рассматриваемого вещества-предшественника В<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Состав газовой фазы также зависит от состава исходной газовой смеси и от температуры процесса. При температурах ниже 500 К в газовой фазе преобладает метан и аммиак, а при более высоких температурах – водород с примесью азота.

*Система В–С–N–H–O.* Присутствие примеси кислорода в исходной газовой смеси ТМБ + H<sub>2</sub> ( $p_{\text{ост}} = 0.40$  Па) приводит к увеличению набора

конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой, который практически мало зависит от состава исходной газовой смеси и от параметров процесса. На рис. 2 представлены результаты расчета в виде соответствующего сечения CVD фазовой диаграммы для величины общего давления  $p_{\text{общ}} = 13.3$  Па и  $R^\circ = 0-10$ . Видно, что при повышении температуры процесса при фиксированном составе исходной газовой смеси и давлении можно получить четыре набора конденсированных фаз: (HBO<sub>2</sub> + BN), (BN + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (BN + C + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и (BN + C). Можно отметить, что и в этой системе имеются области условий (выше 700 К), при которых можно ожидать образование тройного соединения ВС<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Состав равновесной газовой фазы, как известно, зависит от температуры, общего давления и состава исходной газовой смеси. На рис. 3 показано, как зависит состав равновесной смеси от температуры. В этой системе с повышением температуры достаточно резко уменьшается содержание метана и NH<sub>3</sub>. При температурах выше 700 К наряду с водородом и азотом в составе равновесной газовой смеси появляется большое количество СО. При температурах выше 1100 К в газовой фазе отмечается и ощутимое количество атомарного водорода и HCN.

Таким образом, показана возможность использования представленной программы минимизации функции энергии Гиббса ( $G_{\text{min}}$ ) для моделирования в многофазных многокомпонентных системах на примере процесса химического осаждения из газовой фазы различных конденсированных фаз в системах В–С–N–H и В–С–N–H–O при пони-

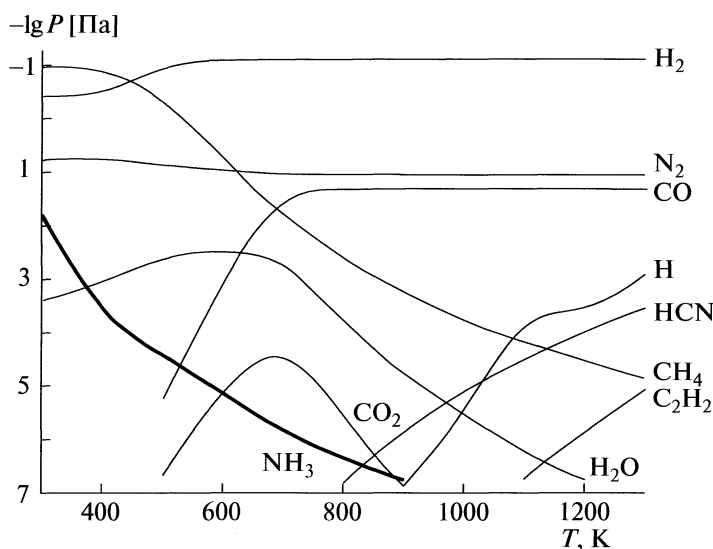


Рис. 3. Температурные зависимости равновесных парциальных давлений газообразных форм для исходной газовой смеси ТМБ + H<sub>2</sub> ( $R^\circ = 1$ ) при  $p_{\text{общ}} = 13.3$  Па.

женном давлении (13.3 Па) в широком интервале температур синтеза 300–1300 К. Показана возможность получения из исходной газовой смеси N-триметилборазина с водородом пленок различного состава и определены границы условий осаждения покрытий общего состава  $BC_xN_y$ .

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта № 97 Президиума СО РАН и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-636.2008.3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosinova M.L., Fainer N.I., Romyantsev Yu.M. et al.* // J. Phys. IV France. 1999. V. 9. P. Pr8–915.
2. *Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 447.
3. *Голубенко А.Н., Косинова М.Л., Суляева В.С. и др.* // Там же. 2009. Т. 45. № 12.
4. *Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 293. P. 11.
5. *Титов В.А., Рахлин В.И., Титов А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2144.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

РОЛЬ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ В АКТИВНОСТИ  
БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАТАЛАЗНОЙ,  
ПЕРОКСИДАЗНОЙ И МОНООКСИДАЗНОЙ РЕАКЦИЙ

© 2010 г. А. М. Магеррамов, И. Т. Нагиева

*Бакинский государственный университет*

*E-mail: inara10@yahoo.com*

Поступила в редакцию 16.10.2009 г.

Изучены кислотно-основные центры гетерогенных носителей каталазных, пероксидазных и монооксигеназных биомиметиков, в частности, протопорфирина железа, нанесенного на активный или нейтральный алюмомагний силикат. Осуществлена стабилизация каталитической активности биомиметиков, которая позволила не только синтезировать достаточно эффективные биомиметики, но и прояснить ряд деталей механизма, провести сравнительный анализ функционирования биомиметиков и соответствующих ферментов.

Биомиметики, моделирующие определенные каталитические функции пероксидазных, монооксидазных и оксидазных ферментов, являются  $H^+$ -зависимыми окислительно-восстановительными каталитическими системами [1, 2]. Катализаторы этого типа занимают промежуточное положение между гомогенными, гетерогенными катализаторами и соответствующими ферментами. Биомиметические катализаторы имеют относительно несложную химическую структуру, тем не менее механизм их действия во многом подобен механизму моделируемого фермента [3, 4].

Иммобилизованные металлопорфириновые (геминовые, тетрафенилпорфириновые и перфтортетрафенилпорфириновые  $Fe(III)$  окислительно-восстановительные активные центры), биомиметические катализаторы, нанесенные на неорганические матрицы кислотно-основной природы ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и т.д.) играют существенную роль в механизме биомиметического окисления различных субстратов. Весьма ограниченная информация о качественных и количественных характеристиках поверхностных кислотно-основных центров неорганических носителей, несущих на себе в адсорбированном состоянии “редокс”-активные центры, делает весьма актуальным исследование их физико-химических особенностей.

В [5] методом программированной термодесорбции в первом приближении были изучены кислотно-основные центры гетерогенных носителей монооксигеназных биомиметиков, в частности, протопорфирина  $Fe(III)$  ( $PPFe(III)$ ), нанесенного на активированный или нейтральный  $Al_2O_3$  и алюмомагний силикат. С окислительным действием интермедиатов пероксида водорода на мостиковые атомы водорода в структуре прото-

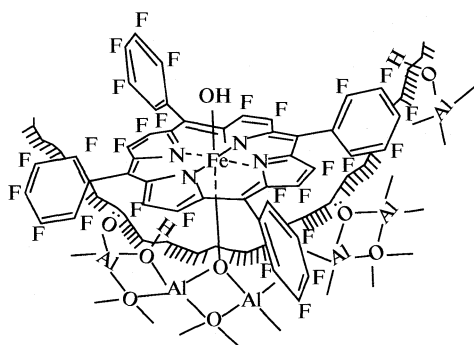
порфиринов (PP) связывают разрушение циклической структуры и, как следствие, потерю каталитической активности. Для стабилизации каталитической активности биомиметиков в каталитическую матрицу методом пропитки вводили соответствующие стабилизаторы.

Известно, что на активность и окисление  $PPFe(III)$ , находящегося в активном центре ферментов (каталазы, пероксидазы и монооксигеназы), оказывает воздействие лиганд органической природы в пятом координационном положении у иона  $Fe(III)$ . Подбор модификаторов-стабилизаторов (ионол, гидрохинон, *o*-фенилендиамин, дифениламин и дифенилгуанин), моделирующих биохимические аналоги, позволил не только синтезировать достаточно эффективные биомиметики, но и прояснить ряд деталей механизма функционирования соответствующих ферментов [6]. Гетерогенизированные порфириновые биомиметики обладают качествами, присущими гетерогенным катализаторам, поэтому их модифицирование методами гетерогенного катализа, в частности, термообработкой, воздействующей на их каталитическую активность, представлялось вполне обоснованным [7].

Как показали исследования, предварительная термообработка с целью воздействия на устойчивость и активность биомиметических катализаторов явилась еще одним эффективным подходом к усовершенствованию каталитических свойств биомиметиков. На примере  $PPFe(III)OH/Al_2O_3$  и др. неорганических биомиметиков в рамках единой цепи перераспределения связей (ЦПС) прослеживается общая картина переноса двух протонов к кислотно-основным группам носителя ( $Al_2O_3$ ) с передачей электрона активному центру  $PPFe(III)OH$ . В итоге субстрат претерпевает окис-

лительно-восстановительное превращение подобно происходящему в условиях ферментативного катализа при обязательном участии кислотно-основных групп белковой матрицы [3, 4].

Таким образом, можно предположить, что каталитическое действие  $\text{PPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$  и др. биомиметиков этого ряда на молекулярном уровне осуществляется путем взаимодействия каталитических групп, входящих в каталитический домен, с субстратом по синхронному механизму. На основании этих представлений в [8] был предложен дизайн каталитического домена биомиметиков, который можно в общем виде представить в следующей форме:



Каталитический домен на матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет терминальные и мостиковые брэнстедовские кислотные центры и соответственно брэнстедовские основные центры. “Редокс”-активными центрами каталитического домена являются железопорфириновые комплексы, структуры которых стабилизируются и активизируются за счет координации матричного основания ( $\text{Al-O:}$ ) с аксиальным ионом  $\text{PPFe(III)}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как правило, при синтезе каталитически активных геминсодержащих биомиметиков чаще всего используются водно-спиртовые растворы протопорфирина железа при  $\text{pH} \geq 8.5-9.5$  для предотвращения их взаимодействия между собой. Катализаторы биомиметики были синтезированы на пяти формах оксида алюминия —  $\alpha$ -,  $\beta$ -, кислотной, основной и нейтральной формах [3, 4], среди которых наиболее каталитически активными носителями оказались нейтральная и основная формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Гемин перед адсорбцией растворяли в водно-спиртовом растворе ( $\text{pH} 8.5-9.0$ ), где он превращался в гематин. Затем гематин наносили на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , таким образом образовывался биомиметик катализатора —  $\text{PPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$  [7, 9]. По этой же методике удалось нанести протопорфирин железа на  $\text{SiO}_2$ . Согласно методике, носитель подвергали двухступенчатому прокаливанию в течение 1–2 ч при  $130^\circ\text{C}$  и 5 ч при  $250^\circ\text{C}$ . После адсорбции гемина катализатор также подвергали паровой обработке

при  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 ч при скорости подачи воды 3.4 мл/ч.

Из результатов исследований [8–10] сделан вывод, что на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталитически активны в разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  только изолированные молекулы гемина, а более крупные ассоциаты малоактивны. Окислительная деструкция  $\text{PP}$  прежде всего связана с появлением в реакционной среде свободных радикалов, главным образом,  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , которые генерируются в систему в результате гомолитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поэтому использование “ловушек” свободных радикалов обезвредит систему от их разрушительного действия.

Гидрохинон в каталитическую реакционную систему ( $\text{PPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$ ) вводили двумя способами: 1) растворяли в водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2) наносили на поверхность биомиметика. Оба метода не способствовали повышению активности биомиметика, а более того, второй метод снижал его активность [3, 6]. Использование ионола в качестве стабилизатора, хотя и приводило в случае его растворения в водном растворе этилового спирта к незначительному увеличению активности, тем не менее результаты оказались малоэффективными. Применение дифениламина и *o*-фенилендиамин в качестве “ловушек” свободных радикалов привело к снижению каталитической активности биомиметика по сравнению с контрольной системой. И только использование дифенилгуанидина позволило получить стабильные результаты по увеличению активности каталитического биомиметика независимо от способа его введения в реакционную среду.

Биомиметики подвергали термической обработке, при этом варьировали время, температуру и состав реакционной среды. Использование инертного газа (гелия) вместо воздуха при прокаливании биомиметика увеличивало каталитическую активность вплоть до  $600^\circ\text{C}$ , дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводило к снижению, а при  $800^\circ\text{C}$  — к полной потере каталитической активности.

При варьировании органического лиганда (тирозин, аспаргиновая кислота, гистидин и имидазол) в пятом координационном положении у иона  $\text{Fe}^{3+}$  были синтезированы и испытаны на каталитическую активность модифицированные каталитические биомиметики. Результаты испытаний показали, что только в случае имидазола было достигнуто заметное увеличение активности и стабильности биомиметиков в каталитической реакции. Гемин, иммобилизованный на различных носителях кислотно-основной природы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), проявлял различную каталитическую активность. Наилучшим образцом оказался  $\text{PPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$  [3].

Синтез активных центров биомиметических катализаторов  $\text{TPhPPFe}^{3+}$  и  $\text{reg-FTPhPPFe}^{3+}$  представляет собой многостадийный процесс [4]. В качестве твердой матрицы, на которой адсорби-

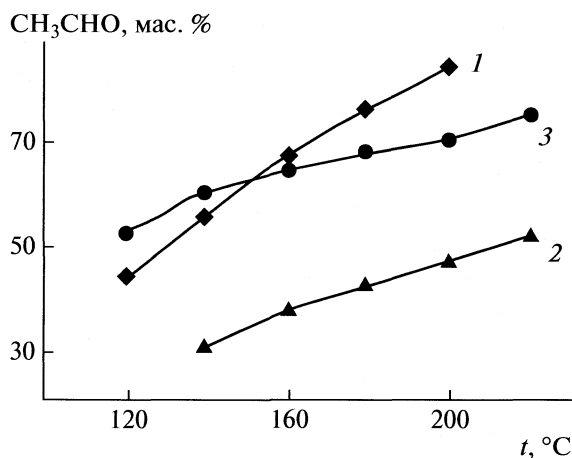


Рис. 1. Зависимости выходов  $\text{CH}_3\text{CHO}$  от температуры на биоимитаторах: 1 —  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\text{PPhFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ровали эти катализаторы, применяли, как уже отмечалось, активированный или нейтральный оксид алюминия в виде частиц сферической формы диаметром 1.5 мм с удельной поверхностью не менее  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Пероксид водорода марки “х.ч.” очищали от возможных примесей (в частности, от стабилизаторов) вакуумной перегонкой. Активные центры биомиметических катализаторов  $\text{TPhPFe}^{3+}$  и  $\text{per-FTPhPFe}^{3+}$  по разработанным методикам наносились на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4]. Биомиметический катализатор  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  синтезировали путем адсорбции  $\text{TPhPFe}^{3+}$  из его раствора в бензоле на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Адсорбцию  $\text{per-FTPhPFe}^{3+}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили из его раствора в диметилформамиде посредством пропитки матрицы.

Экспериментальное исследование газофазной каталазной, пероксидазной и монооксидазной реакций с участием пероксида водорода проводили в проточном кварцевом реакторе с объемом реакционной зоны  $3 \text{ см}^3$  ( $d = 1.8 \text{ см}$ ), конструкция которого обеспечивала ввод  $\text{H}_2\text{O}_2$  в неразложившемся виде [3, 4].

**Каталазная активность.** Синтезированные биомиметические катализаторы подвергали жидкофазному тестированию на каталазную активность в статистической системе. Тестирование показало, что синтезированные биомиметики имеют высокую каталазную активность, а  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  к тому же проявили высокую устойчивость к воздействию окислителя и его интермедиатов и к нагреву. Перфторированный биомиметик дополнительно испытывали на воздействие к высоким концентрациям окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В течение длительного времени он стабильно проявлял высокую каталазную активность в

30%-ном водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем самым демонстрируя уникальную устойчивость к воздействию высокоактивных интермедиатов окислителя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пероксидазную реакцию в терминах гетерогенного катализа можно определить как окислительное дегидрирование, к которому в настоящее время проявляется значительный интерес, в особенности с участием окислителей, отличающихся от  $\text{O}_2$ , например, пероксида водорода. Этиловый спирт, как известно, — классический пероксидазный субстрат, и поэтому разработка физико-химических основ модельной пероксидазной реакции представляет определенный практический интерес для нефтехимического синтеза и гетерогенного биомиметического катализа. С другой стороны, этанол — неспецифический субстрат для катализ. В то же время в когерентно-синхронном окислении каталазная реакция является индуцирующей (первичной) реакцией.

При сравнении пероксидазной активности трех образцов биомиметиков выявлено, что наибольшей активностью обладает  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а наименьшей —  $\text{PPhFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Заметное различие в активности, вероятно, в случае геминового биомиметика связано с тем, что адсорбированный гемин все же окисляется по C—H-связи в мостиковом положении как самим окислителем, так и его интермедиатами, и этот процесс с увеличением времени контакта усиливается, снижая общее количество активных центров. Между тем  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проявил не только высокую активность, но и значительную устойчивость к окислению. Это прежде всего объясняется замещением мостиковых атомов водорода в порфириновом кольце на фенильные радикалы, что придает мостику между пиррольными фрагментами устойчивость. Кроме того, это обстоятельство позволяет утверждать, что пиррольные атомы водорода, по крайней мере, в условиях наших экспериментов не подвергаются окислению. Присутствие же фенильных радикалов в порфириновом кольце в целом уменьшает его  $\pi$ -электронную плотность, что в свою очередь придает центральному иону переходного металла ( $\text{Fe}^{3+}$ ) более кислый характер и усиливает его монооксигеназную и пероксидазную активности.

Что же касается перфторированной формы тетрафенилпорфирина  $\text{Fe}^{3+}$ , то, безусловно, она, как было показано в [11], обладает практически абсолютной устойчивостью к действию пероксида водорода и его интермедиатов. К сожалению, фтор в этом соединении усиливает ароматичность порфиринового кольца, при этом несколько уменьшается кислотность иона  $\text{Fe}^{3+}$  и снижается его сравнительная монооксигеназная и пероксидазная активности.

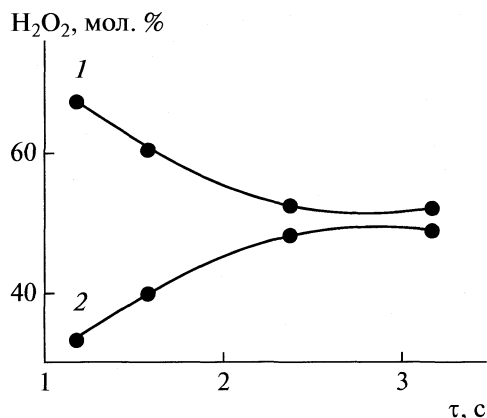


Рис. 2. Расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в первичной (1) и вторичной (2) реакциях на TPhPFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 180°C, [CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 20 мас. %, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 2.

На рис. 1 представлены опытные данные по когерентно-синхронному окислению этилового спирта в ацетальдегид в зависимости от температуры. Сравнение пероксидазной активности трех образцов биомиметических катализаторов показало, что повышение температуры до 230°C во всех случаях способствует увеличению выходов ацетальдегида, при этом биомиметик TPhPFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает наибольшей пероксидазной активностью – выход ацетальдегида составляет 93.5 мас. %. Сравнительно низкую активность PPhFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно объяснить еще тем обстоятельством, что присутствующие метильные фрагменты пропионовой кислоты в протопорфирине (гемине) в условиях газофазного окисления, по всей вероятности, окисляются и приводят к снижению его активности. Образование побочных продуктов, а также уксусной кислоты в продуктах реакции не наблюдалось [10].

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, показывающие расход пероксида водорода в каждой из синхронизированных реакций окисления C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в зависимости от времени контакта. Видно, что общий расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в обеих реакциях равен его исходному количеству. Таким образом, при любых условиях справедливо следующее выражение [3, 4]:

$$f_0 = f_1 + f_2 = \text{const}, \quad (1)$$

где  $f_0$  – исходное количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $f_1$  и  $f_2$  – количества H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, расходуемые соответственно в катализной и пероксидазной реакциях.

Выполнение условия когерентности химической интерференции в результате взаимодействия двух синхронных реакций приводит к тому, что скорость катализной реакции (распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) уменьшается, в то время как скорость другой, синхронизированной с ней реакции (пероксидазной), увеличивается, и наоборот. Таким образом,

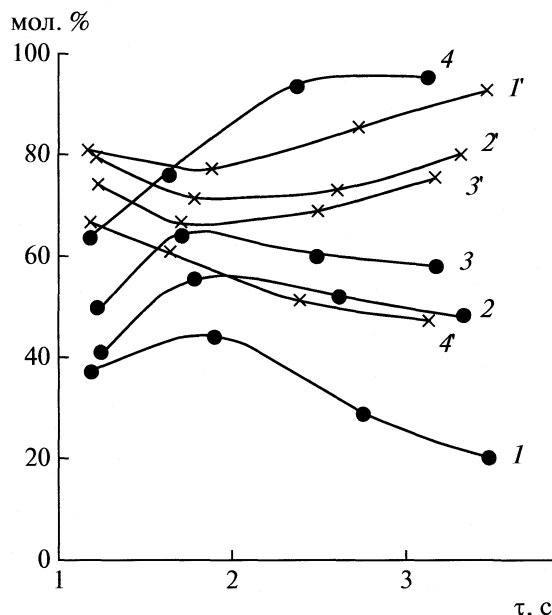


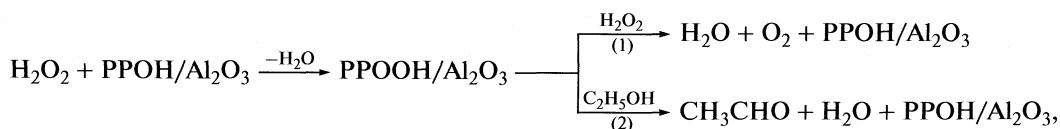
Рис. 3. Зависимости выходов продуктов реакции (1–4 – CH<sub>3</sub>CHO, 1'–4' – O<sub>2</sub>) на биоимитаторе TPhPFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от времени контакта при различных температурах: 1, 1' – 120, 2, 2' – 140, 3, 3' – 160, 4, 4' – 180°C.

подобные зависимости свидетельствуют о том, что обе реакции (катализная и пероксидазная) не только синхронно протекают, но и когерентны.

На рис. 3 приведены зависимости выходов продуктов катализной и пероксидазной реакций от времени контакта при различных температурах на гетерогенном биомиметическом катализаторе TPhPFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кинетические кривые выходов ацетальдегида в интервале 120–160°C, как правило, проходят через максимум при τ = 2.0 с. Затем с увеличением τ они снижаются, наиболее резко при 120°C. Такой характер синхронных кинетических кривых, по-видимому, связан с тем, что каталитическая активность TPhPFe<sup>3+</sup>OH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с увеличением температуры проявляется в обеих синхронных реакциях с различной силой: с повышением температуры катализная активность при времени контакта τ = 2.0 с заметно выше, чем пероксидазная активность, которая при этом синхронно уменьшается. Наблюдаемая кинетическая закономерность в протекании этих двух синхронных реакций наглядно проявляется при 180°C: кривая накопления ацетальдегида в изученном интервале времени контакта не имеет экстремального характера, а закономерно снижается и, наоборот, кривая катализной реакции идет вверх. При более высоких температурах наблюдается стабилизация выходов ацетальдегида и O<sub>2</sub>: высокая скорость разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при этих тем-

пературах приводит к резкому снижению его концентрации, что влияет на скорости протекания обеих синхронизированных реакций.

Как известно [3, 4], в исследуемых реакционных системах каталазные, монооксигеназные и пероксидазные реакции имеют общий интермедиат, представляющий собой активированный и



где (1) и (2) – соответственно каталазная (первичная) и пероксидазная (вторичная) реакции.

Кинетические условия, при которых проявляется химическая интерференция, количественно оцениваются с помощью уравнения детерминанты [3, 4]:

$$D = v(f_1/f + f_2/f)^{-1}, \quad (2)$$

где  $f$  – количество израсходованного этилового спирта,  $f_1$  и  $f_2$  – количества  $\text{H}_2\text{O}_2$ , расходуемого соответственно в каталазной и пероксидазной реакциях  $v$  – стехиометрический коэффициент пероксида водорода (актора), в нашем случае  $v = 1$ . Вычисленное с помощью приведенного уравнения экспериментальное значение детерминанты для оптимального режима биомиметического окисления этилового спирта в ацетальдегид на  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $180^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20$  мас. % в водном растворе, мольное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ ,  $\tau = 1.6\text{--}3.2$  с) составляет  $D = 0.30\text{--}0.50$ . Согласно шкале детерминанты химической интерференции [3, 4], это значение находится в области химического сопряжения, когда первичная реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  индуцирует вторичную реакцию окисления  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (пероксидазная реакция).

Таким образом, обе синхронные реакции благодаря выполнению условий когерентности ( $f_0 = \text{const}$ ) и индуцирования ( $D = 0.30\text{--}0.50$ ) находятся в состоянии взаимодействия, образуя химическую интерференционную картину в виде синхронизированных и взаимосвязанных кинетических кривых каталазной и пероксидазной реакций.

Рассматриваемые биомиметические катализаторы содержат в качестве гетерогенного кислотно-основного носителя оксид алюминия с терминальными и мостиковыми, брэнстедовскими кислотными и основными центрами, играющими важную роль в каталитическом превращении этилового спирта. Как отмечалось выше, окислительно-восстановительные активные центры ( $\text{PPhFe}^{3+}\text{OH}$ ,  $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$  и  $\text{reg-TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ ) имеют структуру, стабилизированную путем координации основного центра носителя ( $\text{Al-O}$ ): с функциональными группами замещенных железопорфириновых катализаторов, в особенности в

связанный с биомиметиком фрагмент пероксида водорода –  $\text{OON}$ . С участием этого высокоактивного интермедиата в реакционной среде происходит бифуркация, ответственная за наблюдаемую в системе химическую интерференцию, выраженную во взаимном усилении и ослаблении представленных ниже реакций:

аксиальном положении по отношению к центральному иону железа.

Предлагаемый выше механизм пероксидазного действия биомиметиков можно представить в виде элементарных реакций, вполне соответствующих современным представлениям о механизме функционирования их биомиметических аналогов в рамках теории ЦПС [12].

Когерентная синхронизация реакций гидроксирования и разложения пероксида водорода с помощью биомиметического катализатора позволяет осуществить их в режиме взаимного усиления и ослабления (химическая интерференция) и в сравнительно мягких условиях достаточно легко регулировать скорость этих реакций. Эта нетрадиционная технология химического эксперимента была использована для гидроксирования пропана пероксидом водорода в изопропиловый спирт в присутствии биомиметического катализатора  $\text{reg-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наиболее сложен многостадийный синтез активного центра биомиметического катализатора, на начальной стадии которого синтезировался тетрапентафторфенилпорфирин  $\text{Zn(III)}$ , а на заключительной – осуществлялась иммобилизация растворенной в диметилформамиде (ДМФА) активной массы перфтортетрафенилпорфирина железа(III), иммобилизованного на носителе кислотно-основной природы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В случае цитрохома P-450 активным каталитическим центром является протопорфириновый комплекс железа(III), его аналог – синтезированный биоимитатор ( $\text{reg-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Конечно, последний служит имитационной моделью соответствующего фермента: при оптимальном подборе соответствующего носителя и условий можно достичь значительных результатов при более жестких условиях, чем в живых системах. Так, в [3, 4] показано, что газофазные монооксигеназные мимики, иммобилизованные на различных носителях, обладают рядом преимуществ, характерных для обычных гетерогенных катализаторов.

На рис. 4 приведены зависимости выходов изопропилового спирта ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) и молекулярного



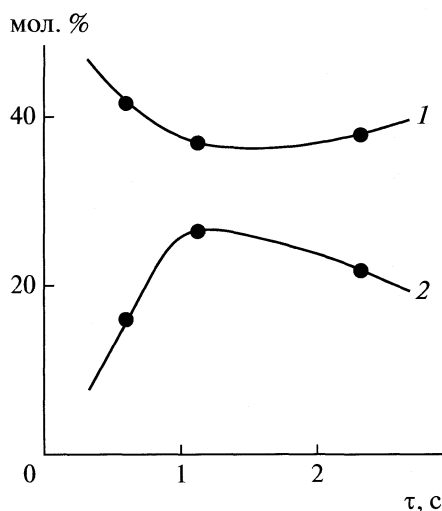


Рис. 4. Зависимости выходов продуктов реакции (1 – O<sub>2</sub>, 2 – *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) от времени контакта: 40°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 20 мас. %, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 2.

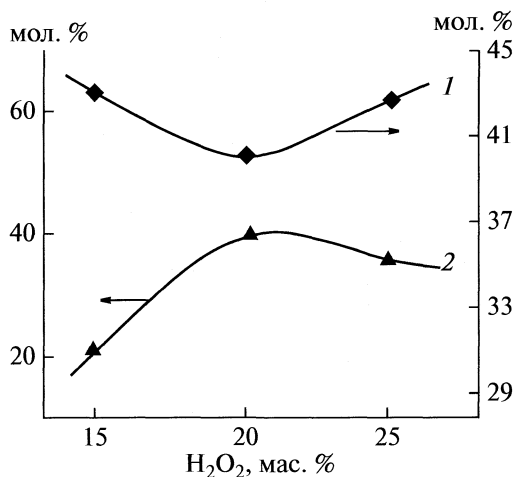


Рис.5. Зависимости выходов продуктов реакции (1 – O<sub>2</sub>, 2 – *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе в реакционной зоне, 240°C, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 2, V<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 0.3 л/ч, V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 4.24 мл/ч, τ = 1.2 с.

кислорода (O<sub>2</sub>) в реакции окисления пропана (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) от времени контакта τ: при малых τ (τ < 0.6 с) гидроксيليрующая активность биоимитатора остается невысокой, а каталазная, напротив, преобладает, о чем свидетельствует кривая выхода O<sub>2</sub>. С увеличением τ выход *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH и соответственно конверсия C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> повышаются, и, начиная с τ = 1.1 с, становится очевидной синхронизация кинетических кривых каталазной и монооксигеназной реакций. Ход кривой выхода O<sub>2</sub> в каталазной реакции свидетельствует о том, что практически полный каталитический распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в каталазной реакции увеличивает выход *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, достигающий максимума при τ = 1.1 с [13]. Дальнейшее увеличение τ сохраняет когерентный синхронизированный характер кривых выходов продуктов как каталазной, так и монооксигеназной реакций. Таким образом, во всем интервале варьирования времени контакта наблюдается полный расход пероксида водорода, который, согласно кинетике каталазной реакции и реакции гидрокселирования, соответственно распределяется между двумя этими реакциями.

На рис. 5 представлены зависимости выходов *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH и O<sub>2</sub> от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе, который подавался в реакционную зону предварительно переведенным в газообразное состояние: 15%-ной концентрации пероксида водорода соответствуют низкий выход *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (20.8 мол. %) и высокий выход O<sub>2</sub> (42.9 мол. %). По мере увеличения концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> становится очевидной когерентная зависимость между синхронными реакциями – каталазной и монооксигеназной. Так, при концентрации пероксида водорода в 20 мас. % достигается максимум выхода *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH

(39.3 мол. %) и минимум выхода O<sub>2</sub> (40 мол. %). Последующее незначительное падение выхода *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH при концентрации пероксида водорода в 25 мас. % достигает ~38 мол. %, одновременно с этим выход O<sub>2</sub> в каталазной реакции плавно растет до 42.5 мол. % [13]. Таким образом, из данных рис. 5 следует, что наиболее оптимальной концентрацией пероксида водорода для протекания газофазного гетерогенно-каталитического процесса гидрокселирования пропана является 20 мас. %. Кроме того, можно сделать вывод о том, что в целом сильное повышение концентрации пероксида водорода ведет к снижению выхода продукта монооксигеназной реакции (*i*-

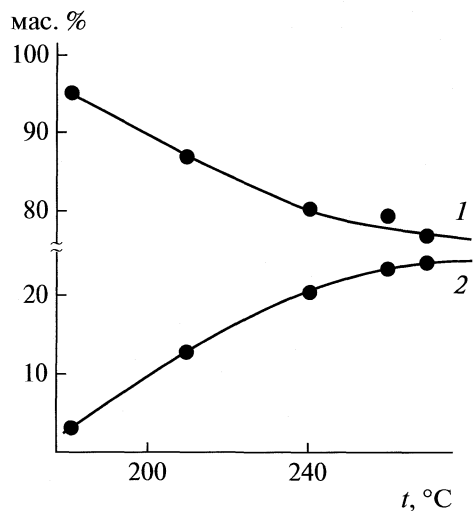


Рис. 6. Зависимости расхода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в каталазной реакции (1) и в реакции гидрокселирования (2) от температуры.

$C_3H_7OH$ ), а с другой стороны, способствует усилению каталазной реакции.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные, показывающие расход пероксида водорода в синхронизированных реакциях. На самом деле, ход кривых на рис. 6 идентичен представленному на рис. 5, с тем лишь различием, что в последнем случае суммарный расход  $H_2O_2$  в обеих реакциях равен его исходному количеству. Отсюда следует важный вывод о том, что для каждого конкретного условия сумма выходов конечных продуктов синхронных реакций будет соответствовать постоянной величине расхода  $H_2O_2$  (актора), и в нашем случае ( $H_2O_2$  полностью расходуется по обеим реакциям) становится справедливым выражение (1).

Таким образом, выполняется условие когерентности химической интерференции: скорость протекания одной из них (каталазной) уменьшается, в то время как скорость другой, когерентно синхронизированной с ней реакции (гидроксилирования), увеличивается, и наоборот. Обязательным условием реализации химической интерференции в данной реакционной системе является ее количественная характеристика, определяемая уравнением детерминанты (2). Полученное из уравнения (2) экспериментальное значение детерминанты для оптимального режима гидроксилирования ( $240^\circ C$ , мольное соотношение  $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$ , концентрация водного раствора  $H_2O_2 = 20$  мас. %,  $V = 0.3$  л/ч,  $V = 4.24$  мл/ч,  $\tau = 1.2$  с) составляет  $D \approx 0.4$ . Согласно шкале детерминанты химической интерференции [3,4], это значение находится в области химического сопряжения, где первичная реакция

(распад  $H_2O_2$ ) индуцирует вторичную — гидроксирование  $C_3H_8$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полторак О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа, М.: Высшая школа, 1971. 336 с.
2. Полторак О.М. Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 7.
3. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение, М.: Наука, 1989. С. 216.
4. Nagiev T.M. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Amsterdam: Elsevier, 2007, 337 p.
5. Аббасова М.Т., Зульфугарова З.С., Шахтаминская А.Т. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 42.
6. Нагиев Т.М., Зульфугарова З.С., Шихиев Ю.М. // Там же. 1992. Т. 33. № 2. С. 134.
7. Нагиев Т.М., Аббасова М.Т., Зульфугарова З.С. // Там же. 1995. Т. 36. № 6. С. 538.
8. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1216.
9. Веселова М.Н., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1969. Т. 8. № 6. С. 106.
10. Перфильев Ю.Д., Бабешкин А.М., Веселова М.Н. и др. // Там же. 1973. Т. 14. № 1. С. 100.
11. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М., Зульфугарова З.С., Мустафаева Ч.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2063.
12. Гасанова Л.М., Мустафаева Ч.А., Нагиева И.Т. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 462.
13. Аббасов А.А., Зульфугарова З.С., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1758.

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ  
ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА  
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

© 2010 г. М. А. Буданов, О. В. Лефедова, М. В. Улитин, Нгуен Тхи Тху Ха

Ивановский государственный химико-технологический университет

Email: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 30.10.2009 г.

Изучена кинетика реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола. Показано, что величина адсорбции фенилгидроксиламина и анилина возрастает с увеличением мольной доли воды в бинарном растворителе 2-пропанол–вода. Экспериментально установлено, что реакция гидрогенизации имеет первый порядок по фенилгидроксиламину и нулевой – по водороду. Отмечено, что количество водорода, пошедшее на восстановление фенилгидроксиламина в начальной фазе реакции, значительно ниже, чем по стехиометрии реакции. Обсуждены причины влияния растворителя на закономерности гидрогенизации фенилгидроксиламина.

Согласно [1–4], жидкофазная гидрогенизация нитробензола протекает по механизму, включающему в себя стадии гетерогенно–каталитических взаимодействий исходных и промежуточных продуктов с водородом и гомогенные стадии взаимодействия продуктов реакции в объеме раствора. Основные побочные и промежуточные продукты, а также стадийность превращений нитрогруппы молекулы нитробензола иллюстрирует рис. 1 [4].

К гомогенным относятся стадии конденсации нитробензола с анилином и нитрозобензола с фенилгидроксиламином, которые приводят к образованию азоксибензола [1, 4]. Не исключена гомогенная изомеризация фенилгидроксиламина в 4-

аминофенол, азоксибензола в 4-гидроксиазобензол и гидразобензола в бензидин [1]. В конечном итоге большинство промежуточных и побочных продуктов реакции каталитически превращается в анилин. Соотношения скоростей гетерогенных и гомогенных стадий и, следовательно, маршрут протекания реакции, существенным образом зависят от природы и состава растворителя [1, 4–6]. Так, в водных растворах алифатических спиртов гидрогенизация нитробензола протекает с высокими скоростями через нитрозобензол и фенилгидроксиламин, а введение в раствор щелочных добавок способствует повышению концентраций промежуточных азокси- и азобензолов.

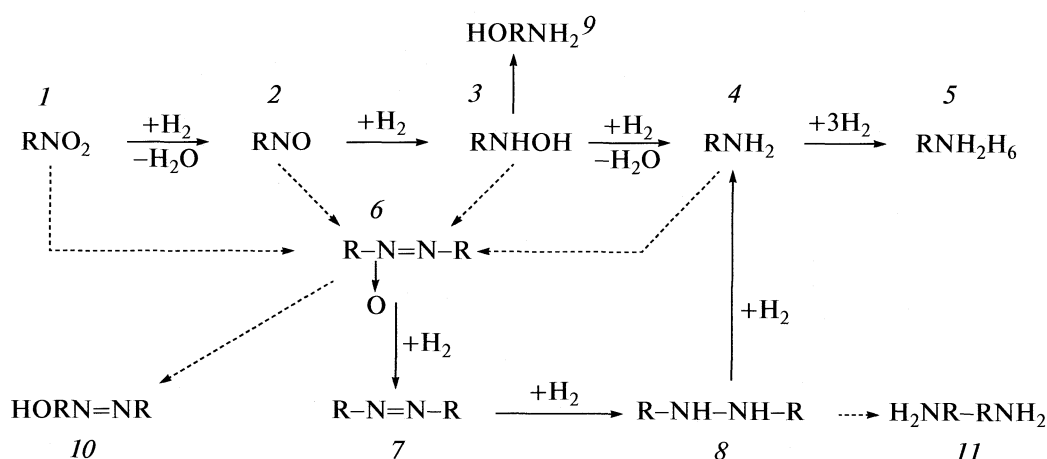


Рис. 1. Основные продукты и стадии химических превращений реакции жидкофазной гидрогенизации нитробензола: 1 – нитробензол, 2 – нитрозобензол, 3 – фенилгидроксиламин, 4 – анилин, 5 – циклогексиламин, 6 – азоксибензол, 7 – азобензол, 8 – гидразобензол, 9 – 4-аминофенол, 10 – 4-гидроксиазобензол, 11 – бензидин.

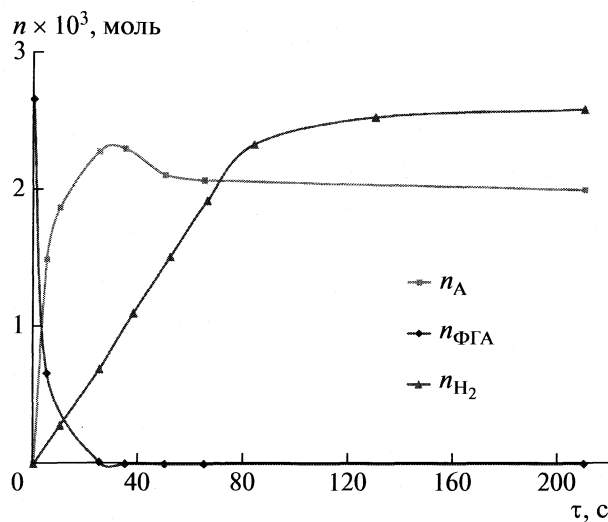


Рис. 2. Кинетические кривые реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина на скелетном никелевом катализаторе в водном растворе 2-пропанола при атмосферном давлении водорода;  $x_2 = 0.192$  мол. доли,  $g_{\text{кат}} = 0.5$  г,  $T_{\text{оп}} = 303$  К.

По мнению автора [3], скорости каталитических превращений фенилгидроксиламина и азоксибензола имеют более низкие значения, чем скорости гидрогенизации нитробензола. В то же время в работах [1, 2, 5] показано, что фенилгидроксиламин с высокими скоростями превращается в анилин. Анализ схемы, приведенной на рис. 1, позволяет утверждать, что именно реакционная способность фенилгидроксиламина определяет количества продуктов конденсационных взаимодействий, и, в конечном итоге, селективность реакции гидрогенизации нитробензола. Однако, результаты исследований кинетики гидрогенизации фенилгидроксиламина и других промежуточных продуктов в литературе практически отсутствуют.

Цель работы — исследование особенностей кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора использовали скелетный никель, который готовили обработкой никель-алюминиевого сплава состава  $50 \times 50$  со средним радиусом частиц 4.5 мкм водным раствором гидроксида натрия известным методом [7]. Активный катализатор имел удельную поверхность  $90 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г Ni и пористость 0.45–0.5, а максимум распределения объема пор по радиусу отвечал размерам пор 4 нм [7]. В качестве растворителей использовали водные растворы 2-пропанола

с концентрацией спирта 0.073, 0.192 и 0.681 мол. доли.

Исследования кинетики гидрогенизации фенилгидроксиламина проводили статическим методом в закрытой системе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода. Условия эксперимента позволяли исключить влияние внешнего массопереноса на скорость реакции [7]. В ходе опыта волюмометрически измеряли объемы поглощенного водорода во времени, а также контролировали концентрации фенилгидроксиламина и анилина хроматографическим методом.

Анализ проводили на жидкостном хроматографе марки “Shimadzu” при следующих условиях: носитель—смесь ацетонитрил-вода с содержанием 30 об. % ацетонитрила, скорость элюента в колонке составляла 0.9 см<sup>3</sup>/мин, температура термостата колонки 30°C, длина волны фотометрического детектора составляла 322 нм. Время выхода анилина при в данных условиях составляло  $310 \pm 10$  с, а фенилгидроксиламина —  $700 \pm 20$  с. Расчет концентраций проводили по методу абсолютной калибровки, используя программное обеспечение хроматографа.

Методика хроматографического анализа позволяет надежно определить текущие значения концентраций продуктов реакции во времени с точностью не ниже 3% от измеряемой величины. Расчет скоростей реакции проводили численным методом с использованием процедуры сглаживающей сплайн-интерполяции в коридоре погрешностей измерений. Величины адсорбции гидрируемого соединения в ходе реакции рассчитывали из условий материального баланса системы по методике [8, 9].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые, характеризующие изменения концентраций фенилгидроксиламина, анилина и водорода от времени в водном растворе 2-пропанола с мольной долей спирта 0.192. Из приведенных данных, следует, что концентрация фенилгидроксиламина резко убывает во времени, а кинетическая кривая для анилина проходит через максимум. Уменьшение концентрации анилина наблюдается только после полной конверсии фенилгидроксиламина. Такой характер изменений концентраций фенилгидроксиламина и анилина в ходе реакции свидетельствует о конкурирующем характере адсорбции между исходным соединением и анилином. Обработка экспериментальных результатов показала, что изменение концентраций фенилгидроксиламина от времени с высоким коэффициентом корреляции линеаризуется в координатах уравнения реакции первого

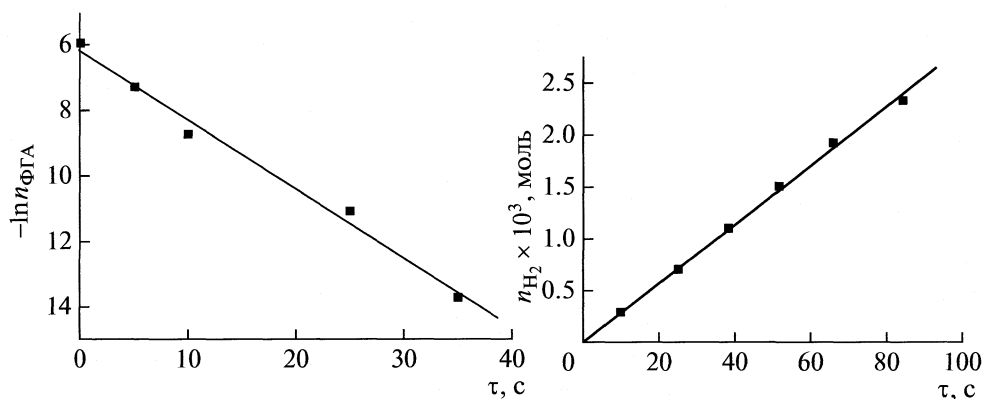


Рис. 3. Линейные зависимости концентрации фенилгидроксиламина (а) и количества поглощенного в реакции водорода (б) от времени в координатах реакции первого и нулевого порядка

порядка, а количество поглощенного в реакции водорода — нулевого порядка (рис. 3).

Из полученных данных следует, что увеличение содержания воды в растворителе приводит к возрастанию начальной скорости гидрогенизации фенилгидроксиламина, что может быть обусловлено ростом величины адсорбции. С учетом условий материального баланса проведена оценка величин адсорбции фенилгидроксиламина и анилина в зависимости от содержания воды в растворителе, полученные значения приведены в табл. 1.

Начальные скорости образования анилина ниже скоростей гидрогенизации фенилгидроксиламина. В свою очередь начальные скорости поглощения водорода на порядок ниже скоростей образования анилина. Из данных рис. 2 следует, что концентрация анилина в реакционной системе сначала резко нарастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Чем больше содержание воды в растворителе, тем быстрее достигается максимум. Уменьшение концентрации анилина в объеме раствора начинается только после полной конверсии исходного соединения. Можно предположить, что имеет место конкурентная адсорбция между фенилгидроксиламином и анилином, причем, адсорбционная способность фенилгидроксиламина выше анилина.

Известно, что чем выше растворимость, тем меньше величина адсорбции [7, 8]. Растворимость анилина в 2-пропанолу неограничена, а в воде при 293 К составляет 3.4 мас. %. Таким образом, с ростом содержания воды в растворителе адсорбция анилина должна возрастать, что подтверждается полученными экспериментальными данными (рис. 2). Рассчитанные значения величин адсорбции анилина при гидрогенизации фенилгидроксиламина дают хорошее согласование с результатами независимого определения из изотерм адсорбции анилина на скелетном никеле в тех же составах растворителя.

Экспериментально установлено, что при гидрогенизации фенилгидроксиламина на всем протяжении изменения степеней его конверсии количество водорода, затраченное на восстановление меньше, чем по стехиометрии реакции. В то же время количество образовавшегося анилина с поправкой на величину адсорбции соответствует количеству прореагировавшего фенилгидроксиламина. При полной конверсии фенилгидроксиламина и достижения максимальной концентрации анилина поглощение водорода из газовой фазы продолжается. К завершению реакции гидрогенизации количество поглощенного водорода полностью соответствует стехиометрии реакции.

В табл. 2 приведены значения количества водорода, соответствующее разнице между максимальным количеством образовавшегося анилина и поглощенного к данному моменту времени водорода ( $\Delta n_{\text{H}_2}$ ) и количество водорода, поглощенное из газовой фазы после полной конверсии фенилгидроксиламина ( $\Delta n'_{\text{H}_2}$ ).

Одной из возможных причин расхождения количеств образовавшегося анилина и поглощенного в реакции водорода, с учетом содержания последнего, на поверхности катализатора может быть процесс дегидрирования растворителя. На поверхности скелетного никеля реакция дегидри-

Таблица 1. Значения начальных скоростей реакции гидрогенизации ( $v$ , моль/с), величин адсорбции ( $A$ , моль/г<sub>кат</sub>) фенилгидроксиламина (ФГА) и анилина ( $A$ ) в водных растворах 2-пропанола ( $x_2$  — концентрация растворителя)

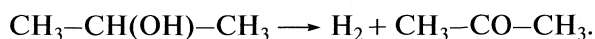
$x_2$ , мол. доли	$v \times 10^4$	$A_{\text{ФГА}} \times 10^3$	$A_{\text{А}} \times 10^3$
0.681	$5.8 \pm 0.4$	$0.45 \pm 0.5$	$0.10 \pm 0.01$
0.197	$7.5 \pm 0.5$	$0.65 \pm 0.5$	$0.30 \pm 0.02$

**Таблица 2.** Количество водорода (моль), характеризующие момент достижения максимальной концентрации анилина и завершение реакции гидрогенизации

$x_2$ , мол. доли	$\Delta n_{\text{H}_2} \times 10^3$	$\Delta n'_{\text{H}_2} \times 10^3$
0.197	$1.1 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$
0.681	$1.5 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.2$

Примечание.  $\Delta n_{\text{H}_2} = n_{\text{A}_{\tau_{\text{max}}}} - n_{\text{H}_2, \tau_{\text{max}}}$ ,  $\Delta n'_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2, \tau_{\infty}} - n_{\text{H}_2, \tau_{\text{max}}}$ .

рования 2-пропанола до ацетона и водорода протекает по уравнению:



Выделяющийся водород является реакционноспособным и может участвовать в реакциях гидрогенизации. Возможность участия водорода, образующегося в результате дегидрирования 2-пропанола, в гидрогенизации замещенных нитробензолов и стирола экспериментально подтверждена авторами работ [10].

Дальнейшим этапом работы является получение кинетических данных в водных растворах 2-пропанола с более высоким содержанием воды и выяснение причины расхождения между количе-

ством образующегося анилина и поглощенного в реакции водорода, а также выбор кинетической модели реакции и сопоставление ее с экспериментальными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937.
2. Шмонина В.П. // Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-Ата, 1966. Т. 14. С. 78.
3. Шмонина В.П. // Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970. С. 8.
4. Auer E., Gross M., Panster P., Takemoto K. // Catalysis Today. 2001. V. 65. P. 31.
5. Комаров С.А., Орехова Т.И. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1978. С. 87.
6. Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В. Химические технологии. М.: РХТУ, 2003. С. 387.
7. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
8. Лефедова О.В., Улитин М.В., Трунов А.А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 43.
9. Лефедова О.В., Улитин М.В., Трунов А.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2229.
10. Виноградов С.В., Улитин М.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1937.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА  
В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 2010 г. М. В. Вишнецкая\*, А. В. Васин\*\*, В. Н. Солкан\*\*,  
Г. М. Жидомиров\*\*\*, М. Я. Мельников\*\*\*\*

\*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

\*\*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

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

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

E-mail: mvvishnetskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 04.11.2009 г.

Показано, что взаимодействие молекулярного кислорода с водным раствором трифторуксусной кислоты (ТФА) приводит к увеличению pH. Предложено объяснение этого эффекта уменьшением концентрации протонированных частиц  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  при напуске кислорода. Квантово-химическими расчетами показано, что в столкновительном комплексе ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+\cdots^3\text{O}_2\cdots\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) может происходить безактивационный экзотермический процесс формирования радикальной пары с участием радикального остатка кислоты, пероксидного радикала  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-\cdots\text{HO}_2^{\cdot}$  и молекулы кислоты. Предположено, что активация молекулярного кислорода в водных растворах ТФА, обеспечивающая активность этой системы в реакциях окисления различных органических и неорганических субстратов, связана с образованием в них пероксидных радикалов.

Молекулярный кислород (дискислород) представляет собой идеальный окислительный агент, возобновляемый и доступный, во многих случаях приводящий к образованию естественного продукта — воды. В то же время широкому использованию  $\text{O}_2$  в качестве окислителя в промышленных процессах препятствует триплетная природа его основного состояния и, как следствие, высокие потенциальные барьеры при взаимодействии с подавляющим большинством веществ-восстановителей. По этой причине каталитические реакции окисления с использованием дискислорода обычно проводят на гетерогенных контактах при достаточно высоких температурах, когда протекает либо диссоциативная адсорбция с образованием реакционноспособных монокислородных радикалов ( $\text{O}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}^{\cdot}$ ), либо в окислении участвует собственный структурный кислород катализатора, достаточно подвижный и участвующий в окислении по стадийному механизму.

Окисление органических субстратов в присутствии солей переходных металлов в среде трифторуксусной кислоты (ТФА) было описано неоднократно [1–3]. Такое поведение ТФА как реакционной среды связывают с тем, что она не только не окисляется в условиях реакции, но как многие фторсодержащие соединения способна растворять значительные количества  $\text{O}_2$  [2].

Ранее было показано [4], что в трифторуксусной кислоте легко протекает окисление различных органических и неорганических субстратов. Процесс окисления идет до определенного предела, после чего реакция прекращается. Однако при последующем контакте с молекулярным кислородом такая отработанная ТФА способна восстанавливать свою реакционную способность. Все это делает актуальным вопрос о механизме активации молекулярного кислорода в среде ТФА и ее водных растворах. В связи с этим целью настоящей работы было установление основных закономерностей процессов, протекающих в ТФА при растворении в ней молекулярного кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения pH проводили на анализаторе Эксперт-001 ( $\pm 0.05$  ед. pH). Содержание сульфат-иона определяли методом потенциометрического титрования на том же приборе с помощью ионоселективного электрода “ЭЛИТ-081”. Изначально растворенный в ТФА кислород удаляли, барботируя газообразный диоксид серы (65 мл/мин) через свежеперегнанную ТФА или ее водные растворы — до момента проскока  $\text{SO}_2$ . Начальное содержание растворенного кислорода определяли по концентрации сульфат-ионов, образующихся в результате окисления диоксида серы. Для анализа из барботера отбирали 5–20 мл раствора, значение pH доводили 1 M раствором NaOH до 4, пробу нагре-

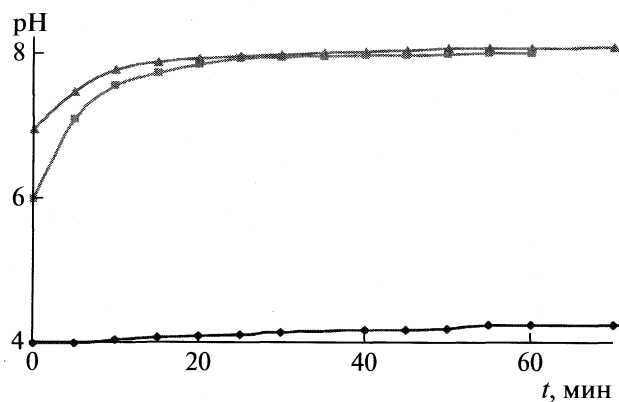


Рис. 1. Изменения величины pH при пропускании воздуха через 0.8 М ТФА.

вали при 50°C в течение 20–40 мин, после чего проводили ее потенциметрическое титрование 0.1 М раствором хлорида бария. Регенерацию отработанной ТФА и ее водных растворов проводили, пропуская через них ток воздуха со скоростью 75–120 мл/мин в течение 30–80 мин.

Расчеты молекулярных систем в основном электронном состоянии проводили методом теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка с использованием базиса 6-311++G(d, p) [5]. Для всех изученных молекулярных систем проводили полную оптимизацию геометрических параметров. На основе данных расчетов анализировали распределения электронной и спиновой плотности по Малликену в исследованных комплексах молекулярного кислорода в триплетном состоянии, а также пероксидного радикала в среде ТФА. При расчетах использовали программу GAUSSIAN-03.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружено, что в результате насыщения кислородом воздуха водного раствора ТФА с начальным значением pH<sub>0</sub>, доведенным до 6.0 или 7.0, происходит увеличение pH до 8.0 (рис. 1), т.е. концентрация протонов в системе уменьшается в 10–100 раз. Следует отметить, что подобных эффектов в случае других кислот (серной, соляной, уксусной) нами не наблюдалось. При насыщении же кислородом воздуха раствора ТФА, начальное значение pH которого было доведено до 4.0, концентрация протонов уменьшается в ~3 раза (рис. 1). Таким образом, экспериментально установлено, что насыщение кислородом исходного раствора ТФА приводит к уменьшению концентрации протонов, и тем сильнее, чем выше величины pH исходного раствора.

Для объяснения наблюдаемого эффекта были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты уровня MP2(full)/6-311++G(d, p)

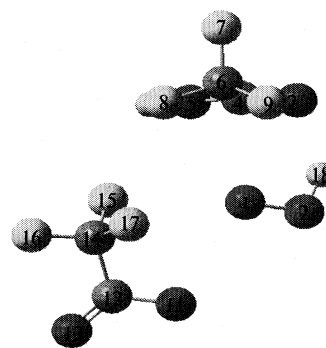


Рис. 2. Структура комплекса  $[CF_3COO + OOHCF_3COOH]$ .

некоторых возможных механизмов активации молекулярного кислорода молекулами ТФА. Найдено, что взаимодействие молекулы кислорода с молекулой ТФА и формами, возникающими в результате ее автопротолиза ( $CF_3CO_2H_2^+$  и  $CF_3CO_2^-$ ), а также с гидроксониевым ионом приводит лишь к образованию слабых комплексов с энергией связи несколько ккал/моль и не является каналом активации молекулярного кислорода. Значительно более выгодна мостиковая стабилизация кислорода за счет его связывания как с катионом  $CF_3CO_2H_2^+$ , так и с анионом  $CF_3CO_2^-$ . Исследование поверхности потенциальной энергии объединенной молекулярной системы  $[CF_3CO_2H_2^+ \cdots {}^3O_2 \cdots CF_3CO_2^-]$  указывает на возможность безактивационного переноса протона с катиона на молекулу  ${}^3O_2$ , сопровождаемого переносом электрона с аниона  $CF_3CO_2^-$ .

Найденная в результате полной оптимизации геометрических параметров структура комплекса  $[CF_3CO_2 \cdots OOH \cdots O=C(OH)CF_3]$  в триплетном состоянии приведена на рис. 2. Длины связей O–H и O–O в структуре OOH равны 0.98 и 1.29 Å и близки к таковым в пероксидном радикале. Анализ распределения спиновой плотности, вычисленной как методом UHF, так и методом UMP2, свидетельствует, что в комплексе, изображенном на рис. 2, стабилизируются два радикала. Согласно расчетным данным, геометрическая и электронная структура фрагмента OOH в комплексе в триплетном состоянии соответствует возмущенному пероксидному радикалу. Расчет по методике MP2 теплового эффекта реакции образования комплекса пероксидного радикала с молекулой  $CF_3COOH$  и радикалом  $CF_3COO^{\cdot}$  указывает на значительную экзотермичность этого комплексообразования в газовой фазе:  $\Delta H = -82.7$  ккал/моль.

На рис. 3 представлены полученные зависимости изменения величины pH для отработанного



в процессе окисления  $\text{SO}_2$  0.78 М раствора ТФА. Начальное значение рН раствора перед регенерацией варьировали от 4.0 до 9.2. Как видно из полученных зависимостей, при начальном значении рН 4.0 кислотность повышается сразу же и принимает постоянное значение уже через 25–30 мин, т.е. полностью регенерируется весь активный кислород, поскольку после этого окисление диоксида серы возобновляется. При начальном значении рН 5.9 наблюдается индукционный период, который спустя 30 мин сменяется резким снижением величины рН, а к 60 мин процесс регенерации завершается. Таким образом, за время регенерации концентрация протонов увеличивается почти на три порядка. На первый взгляд, такое увеличение концентрации протонов кажется весьма значительным, однако оно составляет всего лишь 1 моль  $\text{H}^+$  (при достижении рН 3) на 780 молей ТФА.

При регенерации в щелочной среде снижения величины рН практически не происходит. Таким образом, регенерация отработанных в процессе окисления  $\text{SO}_2$  растворов ТФА быстрее всего происходит в кислой и практически не идет в щелочной среде. Необходимо отметить, что и окисление  $\text{SO}_2$  в щелочной среде практически отсутствует. Аналогичные зависимости были получены и для 0.1 М раствора ТФА (рис. 4). При пропускании воздуха через слабокислый 0.1 М раствор ТФА с начальным значением рН 5.9 регенерация происходит быстрее, начинается сразу же, без индукционного периода, и заканчивается через 10 мин.

Необходимо отметить, что снижение рН не может быть связано с доокислением непрореагировавшего  $\text{SO}_2$  или разложением пероксидных соединений, поскольку по данным потенциометрического титрования концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  до и после регенерации составляет 0.0016 и 0.0017 моль/л соответственно, т.е. концентрация сульфат-ионов после регенерации не изменилась. Таким образом, снижение величины рН вызвано другими причинами. Одним из возможных объяснений факта снижения рН может быть вовлечение сульфат-иона в окислительно-восстановительный процесс с образованием, а потом и гидролизом кислоты Каро. На такую возможность указывает снижение рН после дополнительного нагревания отработанного раствора ТФА до 50–80°C.

Поведение системы  $\text{SO}_2 + \text{TFA}$  специфично и отличается от процессов окисления других субстратов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ), где при проведении аналогичных процедур не происходит роста концентрации протонов. Аналогичный эффект снижения рН на 2–4 порядка достигается и при добавлении к отработанному 0.78 М раствору ТФА 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом фиксируется более низкое значение рН по сравнению с полученным при регенерации кислородом воздуха. Постоянная концен-

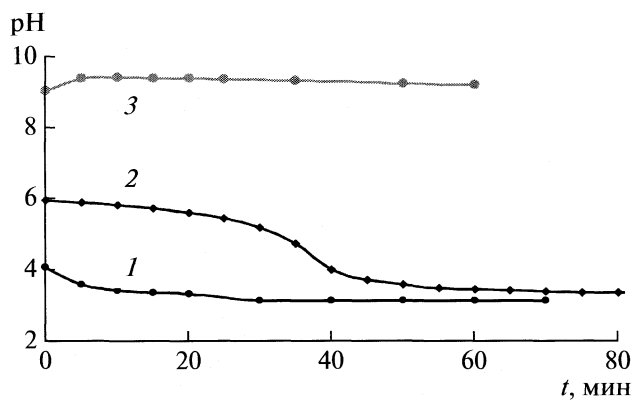


Рис. 3. Изменение величины рН при пропускании воздуха через отработанный в процессе окисления  $\text{SO}_2$  0.78 М раствор ТФА при различных начальных значениях рН: 1 – 4.0, 2 – 5.9, 3 – 9.2.

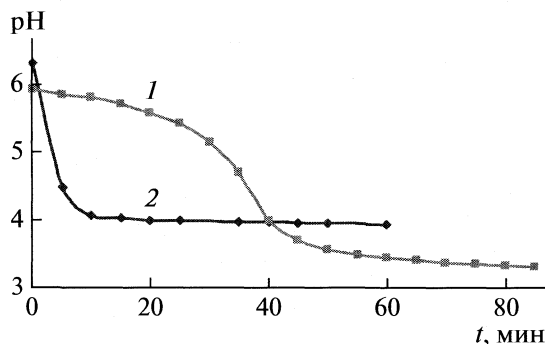


Рис. 4. Изменения величины рН при пропускании воздуха через отработанные в процессе окисления  $\text{SO}_2$  растворы различной концентрации: 1 – 0.78, 2 – 0.1 М.

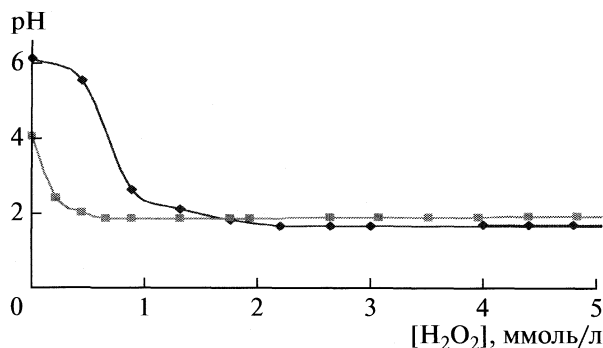


Рис. 5. Изменения рН при введении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в отработанный в процессе окисления  $\text{SO}_2$  0.78 М раствор ТФА.

трация протонов, близкая к  $10^{-2}$  моль/л (рис. 5), достигается после введения 0.2–1 ммоль/л  $H_2O_2$  в зависимости от начального значения pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00388-а) и Программы ОХНМ РАН 1-ОХНМ “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moody C.J., O'Connell J.L.* // Chem. Commun. 2000. P. 1311.
2. *Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 45.
3. *Kirillova M.V., Kuznetsov M.L., Reis P.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 34. P. 10531.
4. *Сидоренкова И.А., Якимова И.Ю., Вишнецкая М.В., Пономарева О.А.* // Журн. физ. химии. 2005. № 8. С. 1526.
5. *Красновский А.А.* // Биохимия. 2007. Т. 72. № 10. С. 1311.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА  
НА МЕДНОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2010 г. Н. А. Галимова\*, З. В. Псху\*, А. В. Наумкин\*\*, И. О. Волков\*\*,  
Т. В. Ягодковская\*\*\*, Е. А. Платонов\*, В. Д. Ягодковский\*

\* Российский университет дружбы народов, Москва

\*\* Российская академия наук, Институт элементарных соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

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

E-mail: vicuyag@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

Изучена реакция дегидрирования циклогексана на медноплатиновом катализаторе, нанесенном на силикагель (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>. Состояние поверхности катализатора исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что как в проточных, так и в статических условиях активность медноплатинового катализатора выше, чем катализатора состава 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>. Рост активности при введении меди, вызванный снижением энергии активации, объяснен увеличением доли углерода в составе активных центров, локализованных на частицах нейтральной (Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>) и положительно заряженной (Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup>) платины, а также образованием центров с повышенной активностью за счет адсорбции Cu<sup>+δ</sup> на частицах Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>. Показано, что обработка медноплатинового катализатора плазмой тлеющего разряда в аргоне и кислороде увеличивает активность, а в высокочастотной плазме в H<sub>2</sub> — уменьшает. Указанные изменения активности связаны с изменениями энергии активации и числа активных центров, которые зависят от изменений состава поверхности катализатора, выявленных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В работах [1, 2] была использована модель двухмерного реального электронного газа на поверхности металла для интерпретации модифицирующего действия неметаллических и металлических добавок на адсорбционные и каталитические свойства основного металла. Согласно этой модели, электронная плотность на поверхности металла изменяется в окрестности адатомов катализатора. Результаты экспериментальных исследований [3–5] подтвердили обоснованность указанной интерпретации. Другой способ изменения состояния поверхности катализатора — ее обработка плазмой различной природы. Изменение состояния поверхности твердых тел под действием плазмы подробно описано в работе [6]. Влияние плазмохимических обработок на каталитические свойства оксидов и металлов описано в обзоре [7]: плазма тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, Ag, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O увеличивала активность катализаторов в реакции гидрирования CO, изомеризации углеводородов и в других процессах. В [8–11] было установлено, что активность Rh, Ir, Ni в реакциях дегидроциклизации *n*-гексана, дегидрирования изопропанола, окисления CO изменяется не только после обработки указанными плазмами, но и под действием высокочастотной плазмы в водороде. Более определенное суждение о механизме действия промоторов и плазмохимических обработок может дать применение рентгеновской фотоэлек-

тронной спектроскопии (РФЭС), позволяющей определять состав поверхности катализатора. Поэтому в работе [12] изучены состав поверхности катализатора 0.64 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> и влияние плазмохимических обработок на его активность в реакции дегидрирования циклогексана.

Определение кинетических параметров реакции было дополнено анализом состояния поверхности методом РФЭС, которое показало, что реакция протекает на активных центрах, локализованных на нейтральных (Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>) и положительно заряженных (Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup>) частицах платины, в состав которых входит углерод. Обработка катализатора 0.64 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> в высокочастотной плазме H<sub>2</sub> увеличивала активность, а в аргонной плазме тлеющего разряда — снижала. Представлялось интересным исследовать влияние добавок меди к платиновому катализатору 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> на его активность и оценить действие плазмохимических обработок на медно-платиновый катализатор (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>, используя метод РФЭС для анализа состояния поверхности этого катализатора.

Цель данной работы — оценка влияния добавок меди к платине, нанесенной на силикагель и плазмы тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, Ag и высокочастотной плазме в H<sub>2</sub> (ВЧ-H<sub>2</sub>) на активность мед-

**Таблица 1.** Кинетические параметры (экспериментальная энергия активации  $E_a$ , предэкспонент  $k_0$  и константа скорости реакции  $k$  при 510 К) и характеристики поверхности (состав, ат. %, и доля нейтральной платины  $Pt_m^0/Pt_\Sigma$ )

Катализатор	$E_a$ , кДж/моль	$k_0$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{510}$ , мин <sup>-1</sup>	Pt	C	O	Si	$Pt_m^0/Pt_\Sigma$
1% Pt/SiO <sub>2</sub>	199.6	$2.28 \times 10^{16}$	$1.26 \times 10^{-5}$	4.6	12.6	53	29.7	0.63
(1% Pt + 0.15% Cu)/SiO <sub>2</sub>	142.7	$6.33 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{-2}$	0.68	19.87	53.07	27.68	0.496

ноплатинового катализатора в реакции дегидрирования циклогексана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил катализатор, нанесенный на силикагель (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu/SiO<sub>2</sub> ( $s_{уд} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для сравнения использовали также катализатор 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>. Совместное нанесение платины и меди проводили следующим образом. Навеску силикагеля пропитывали раствором платинохлороводородной кислоты и хлорида меди, высушивали при 50°C, а затем восстанавливали в токе водорода в ступенчатом режиме: 30 мин при 373 К, 30 мин при 433 К, 30 мин при 633 К. Аналогичным образом получали катализатор 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> без добавки хлорида меди.

Дегидрирование циклогексана проводили в проточной установке с использованием хроматографического анализа продуктов, методика таких опытов описана в [5]. Кинетику реакции изучали в вакуумной установке в статических условиях по скорости образования водорода, поскольку выход побочной реакции образования пропана составлял 1–3% от основной реакции. Методика каталитических опытов описана в [11]. Обработку катализаторов в плазме тлеющего разряда в кислороде и аргоне проводили в проточной установке переменного тока с частотой 50 Гц, а обработку катализаторов в безэлектродной высокочастотной плазме (68 кГц) в водороде (ВЧ-Н<sub>2</sub>) – в вакуумной установке в статическом режиме; условия данных обработок описаны в [12].

Для оценки изменения состояния поверхности катализаторов после введения меди и обработок в плазме применяли метод РФЭС. Спектры регистрировали на спектрометре XSAM 800 фирмы Kratos (Великобритания). Источник возбуждения – магниевый анод с энергией характеристического излучения MgK<sub>α</sub>, равной 1253.6 эВ. Мощность, выделяемая им в ходе регистрации спектров, не более 90 Вт. Измерения проводили при давлении  $5 \times 10^{-10}$  мм рт. ст. Спектры регистрировали при комнатной температуре в режиме постоянного относительного разрешения их энергии с шагом 0.1 эВ. Анализируемые спектральные линии аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный

вторичными электронами и фотоэлектронами, испытывавших потери энергии, – прямой линией. Энергетическую шкалу спектрометра калибровали с использованием энергии связи Cu 2p<sub>3/2</sub> – 932.7 эВ, Ag 3d<sub>5/2</sub> – 368.3 эВ, и Au 4f<sub>7/2</sub> – 84.0 эВ [13]. Количественный анализ проводили с использованием коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение прибора. Учет поверхностной зарядки проводился по пику Si 2p, которому была приписана энергия 103.9 эВ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

#### *Состояние поверхности катализаторов по данным метода РФЭС*

Обзорные спектры зарегистрированы для всех образцов катализатора: исходного и медноплатинового. Во всех случаях в поверхностном слое катализатора обнаружены Pt, C, Si и O, содержание этих элементов зависело от состояния образца (табл. 1 и 2). Наличие меди не было зарегистрировано. Во всех случаях пик Pt 4f был представлен в виде суммы двух спин-орбитальных дублетов с энергиями связи (Pt 4f<sub>7/2</sub>, 72.4 эВ) и пика Pt 4f<sub>5/2</sub> (75.6 эВ). Первый дублет соответствует нейтральной (нуль-валентной), второй – положительно заряженной платине (Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup>). Доля платины в нейтральной форме ( $Pt_m^0/Pt_\Sigma$ ) зависит от состояния образцов (табл. 1 и 2).

#### *Влияние добавок меди на активность катализатора*

Опыты в проточных условиях проводили в интервале температур от 477 до 711 К. Глубина превращения возрастала от 61 до 91%, наблюдалось незначительное образование пропана, селективность по бензолу при всех температурах составляла 97–99%. На рис. 1 показана зависимость выхода бензола от температуры для катализаторов 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> и (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>. Как видно, в обоих случаях наблюдается температурный гистерезис “против часовой стрелки”, что обусловлено образованием активного углерода, как и в [14]. Видно также, что введение меди увеличивает активность катализатора. На рис. 2 по-

**Таблица 2.** Влияние плазмохимических обработок на кинетические параметры реакции и состояние поверхности катализатора (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>

Обработка	$E_a$ , кДж/моль	$k_0$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{510}$ , мин <sup>-1</sup>	Pt	C	O	Si	Pt <sub>m</sub> <sup>0</sup> /Pt <sub>Σ</sub>
Исходный	142.7	$6.33 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{-2}$	0.68	19.87	53.07	27.68	0.5
Плазма O <sub>2</sub>	99.2	$1.35 \times 10^{10}$	0.8	0.33	14.55	53.72	31.4	0.5
Плазма Ag	228.8	$6.02 \times 10^{25}$	$8.3 \times 10^2$	0.30	15.4	53.42	24.78	0.525
ВЧ-N <sub>2</sub>	110.7	$2.16 \times 10^8$	$5.8 \times 10^{-4}$	0.42*	17.67*	55.33*	31.58*	0.5*

Примечание. Данные, отмеченные звездочкой, получены для катализатора состава (0.64 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>; обозначения см. табл. 1.

казаны температурные зависимости начальной скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса до и после добавки меди, которая определялась в статических условиях. В табл. 1 приведены соответствующие кинетические параметры и характеристики состава поверхности катализатора, полученные методом РФЭС.

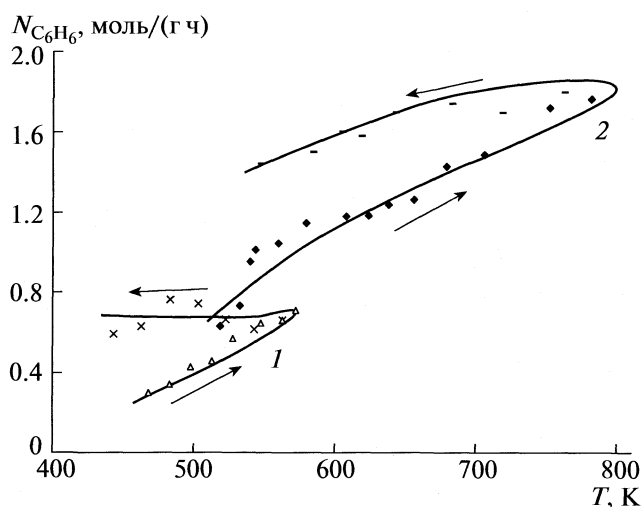
В интервале начальных давлений C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> от  $2 \times 10^{-2}$  до  $6 \times 10^{-2}$  мм рт. ст. изучали зависимость начальной скорости реакции  $W$  от начального давления.

В координатах  $\ln W - \ln P^0$  (рис. 3) получили прямые для обоих катализаторов, откуда следует, что  $w = kP_{C_6H_{12}}^m$ .

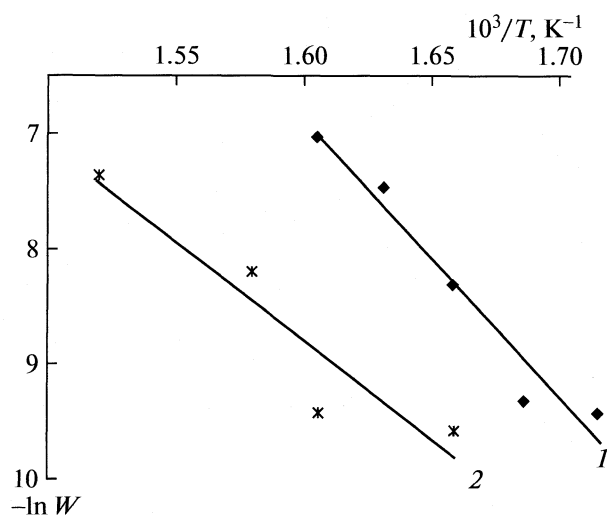
Порядок реакции по C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> для 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> равен  $m = 1.09$ , а для (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub> получено  $m = 1.8$ .

Из табл. 1 видно, что константа скорости реакции при 510 К увеличивается на три порядка после добавки меди за счет снижения энергии активации. На основании данных, характеризующих изменение состава поверхности, это можно объ-

яснить участием в реакции двух типов активных центров: 1) при адсорбции атомов Cu на частицах нейтральной Pt<sub>m</sub><sup>0</sup> атомы меди заряжаются положительно, как указывалось выше [2], и при этом увеличивается адсорбционный потенциал свободной от атомов Cu<sup>+δ</sup> поверхности платины, что может увеличить активность; 2) доля углерода на поверхности увеличивается на ~57%, углерод входит в состав активных центров как при контакте с частицами Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>, так и с Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup>, при этом доля центров типа Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup> - C возрастает на ~25%, повышенное содержание Si (на ~7%), возможно, блокирует часть активных центров в исходном кластере 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>. При одновременном участии обоих типов активных центров экспериментальная энергия активации снижается, несмотря на уменьшение предэкспонента  $k_0$ , связанного с числом активных центров.



**Рис. 1.** Зависимости выхода C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> от температуры; 1 – 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>, 2 – (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 2.** Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах  $\ln W - T^{-1}$ ;  $P_{C_6H_{12}}^0 = 4.0 \times 10^{-2}$  мм рт. ст.; 1 и 2 – см. рис. 1.

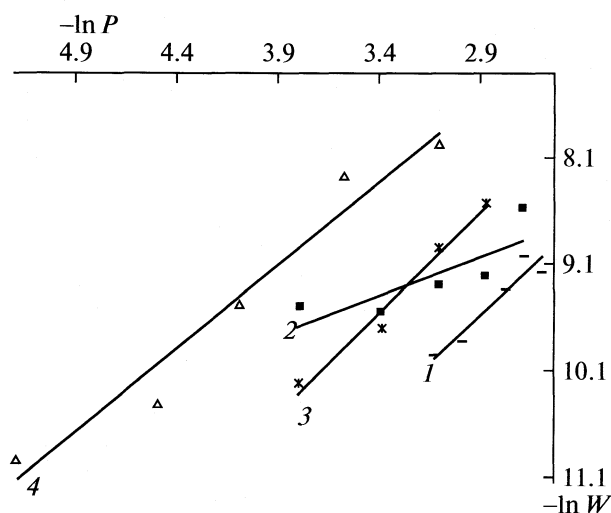


Рис. 3. Зависимости начальной скорости реакции от начального давления на катализаторе (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub> в логарифмических координатах  $\ln W - \ln P$  ( $P$  – начальное давление C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>); 1 – исходный образец, 2 – после обработки в плазме ВЧ-H<sub>2</sub>, 3 – после обработки плазмой в Ar и 4 в O<sub>2</sub> соответственно.

Рост активности в статических условиях качественно согласуется с данными, полученными в проточных условиях (рис. 1).

#### Влияние плазмохимических обработок на активность медноплатинового катализатора

Катализатор (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub> подвергали обработке плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, Ar и плазмой ВЧ-H<sub>2</sub>.

Опыты в статических условиях проводили в интервале температур от 420 до 650 К и при начальных давлениях  $P_{C_6H_{12}}^0$  в интервале от 2 до 6.2 мм рт. ст. На рис. 4 показаны температурные зависимости начальной скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса для медноплатинового катализатора после его обработки в плазме тлеющего разряда O<sub>2</sub> и Ar, а также в высокочастотной плазме H<sub>2</sub>. На рис. 3 приведены зависимости начальной скорости реакции  $W$  от начального давления C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> ( $P_{C_6H_{12}}^0$ ) в логарифмических координатах (при  $T = \text{const}$ ).

В табл. 2 представлены результаты действия плазмохимических обработок на медноплатиновый катализатор.

Порядки реакции, найденные из линейных зависимостей  $\ln W - \ln P_{C_6H_{12}}^0$  для катализатора (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub> составляют: после обработки в ВЧ-H<sub>2</sub>  $m = 1.25$ , после кислородной плазмы  $m = 1.57$  и аргоновой плазмы  $m = 1.88$ .

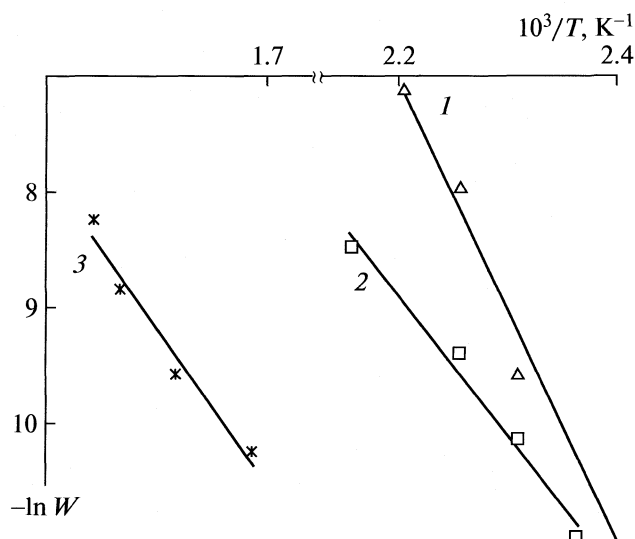


Рис. 4. Зависимости начальной скорости реакции на катализаторе (1 мас. % Pt + 0.15 мас. % Cu)/SiO<sub>2</sub> от температуры в координатах  $\ln W - T^{-1}$  ( $P_{C_6H_6}^0 = 0.04$  мм рт. ст.) после обработки плазмой в Ar (1), в O<sub>2</sub> (2) и в плазме ВЧ-H<sub>2</sub> (3).

Из табл. 2 видно, что после обработки катализатора в кислородной плазме рост активности происходит за счет снижения энергии активации. Возможно, это связано с понижением на ~36% содержания углерода на поверхности, вероятно, за счет той его части, которая блокирует активные центры платины. В общую активность вносят также вклад центры с адатомами Cu<sup>+δ</sup>, локализованными на поверхности частиц Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>. Рост активности после обработки катализатора аргоновой плазмой связан с образованием очень большого числа малоактивных центров (двухкратное увеличение энергии активации и рост предэкспонента на 15 порядков); снижение доли углерода на поверхности происходит в меньшей степени (на ~29%), увеличивается доля центров, локализованных на частицах Pt<sub>n</sub><sup>+δ</sup> (от 0.47 до 0.49). Многочисленные малоактивные центры, по-видимому, можно отнести к возникающим дефектам платины, в состав которых входит активный углерод. Снижение активности после обработки катализатора плазмой ВЧ-H<sub>2</sub> за счет резкого уменьшения числа активных центров (на ~4 порядка), энергия активации которых (110.7 кДж/моль) близка к значению (99.2 кДж/моль) в случае кислородной плазмы. Это может происходить вследствие восстановления адатомов Cu<sup>+δ</sup> на поверхности частиц Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>, которое уменьшает значительную часть центров типа Cu<sup>+δ</sup>/Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>.

При сравнении данных табл. 1 и 2 видно, что при появлении меди на поверхности исходного

катализатора доля углерода существенно увеличивается, а после плазмохимических обработок — снижается. Присутствие меди влияет на содержание как активного углерода, входящего в состав активных центров, так и того углерода, который блокируют эти центры. В присутствии Си доля положительно поляризованных частиц увеличивается от 0.45 до 0.5 по сравнению с катализатором (1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>) и не изменяется после обработки в плазме всех типов.

На основании кинетических данных однозначное суждение о механизме реакции не представляется возможным, однако изменение порядка реакции после введения Си и плазмохимических обработок указывает на его изменение. В отсутствие меди на поверхности реализуется первый порядок реакции, в присутствии меди он близок к 2. В последнем случае можно утверждать, что лимитирующая стадия — это бимолекулярный акт на поверхности катализатора. Значения порядков реакции после обработки катализатора всеми типами плазмы лежат в интервале от 1 до 2, что также указывает на бимолекулярность лимитирующей стадии.

Таким образом, введение меди на поверхность катализатора сопровождается формированием центров с адатомами меди типа  $\text{Cu}^{+\delta}/\text{Pt}_m^0$  и увеличением активности за счет снижения энергии активации. Сложное влияние плазмохимических обработок на активность медноплатиновых катализаторов можно связать с колебаниями доли углерода на поверхности и увеличением доли центров, локализованных на положительно заряженных частицах  $\text{Pt}_n^{+\delta}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
2. Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 2002. Т. 76. № 9. С. 606.
3. Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 590.
4. Псху З.В., Алуна Р., Михаленко И.И. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2101.
5. Алуна Р., Псху З.В., Михаленко И.И. и др. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1952.
6. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. Взаимодействие плазмы с поверхностью твердых тел. 1962. Т. 3. С. 119.
7. Ягодовская Т.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 795.
8. Псху З.В., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д. // Там же. Т. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
9. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодовская Т.В. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1439.
10. Ягодовский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1194.
11. Ягодовский В.Д., Боженко К.В., Ягодовская Т.В. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 59.
12. Галимова Н.А., Псху З.В., Наумкин А.В. и др. // Там же. 2009. Т. 83. № 10. С. 1904.
13. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass et al. // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20. Version 3.4 (Web Version) 2004.
14. Clark A., Finch Y.N. // J. Catalysis. 1970. V. 19. P. 292.

## КОНСТАНТЫ АССОЦИИИ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ АНИОНОВ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2010 г. С. А. Шаповалов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

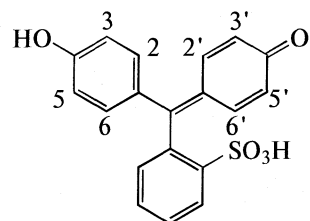
Поступила в редакцию 12.11.2009 г.

Изучена способность к гетероассоциации в водном растворе анионов сульфопфталеиновых красителей: фенолового красного, бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурового, бромтимолового синего. Спектрофотометрически установлено, что одно- ( $\text{HAn}^-$ ) и двухзарядные анионы ( $\text{An}^{2-}$ ) сульфопфталеинов способны образовывать с катионами ( $\text{St}^+$ ) полиметиновых красителей – пинацианолом и хинальдиновым красным – устойчивые гетероассоциаты состава  $(\text{St}^+) \cdot \text{HAn}^-$  и  $(\text{St}^+)_2 \cdot \text{An}^{2-}$ . С помощью полуэмпирических методов рассчитаны значения энтальпии образования ионов красителей и гетероассоциатов, которые сопоставлены с экспериментально определенными значениями равновесных констант ассоциации.

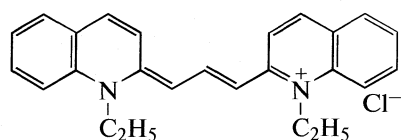
Сульфопфталеиновые красители давно используются в качестве кислотно-основных и металлохромных индикаторов. В последнее время обращает на себя внимание использование фенолового красного и ряда его бромпроизводных, обладающих высокой цветовой контрастностью индикаторных переходов [1, 2], как аналитических реагентов для количественного определения ряда компонентов в био-, мед- и фармпрепаратах: антивирусных [3], антимикробных [4], бактерицидных [5], антигистаминных [6], гипотензивных [7] и других. Перечисленные методы определения характеризуются высокой точностью, правильностью и экспрессностью. Они основаны на образовании гетероассоциатов (ионных пар) между определяемым компонентом и анионными формами красителей. Анализ литературных данных свидетельствует о необходимости изучения катион-анионных взаимодействий, приводящих к образованию гетероассоциатов, в состав которых входят анионы ( $\text{HAn}^-$ ,  $\text{An}^{2-}$ ) сульфопфталеинов.

Ранее [8, 9] рассматривались взаимодействия некоторых сульфопфталеинов с однозарядными катионными полиметинами ( $\text{St}^+$ ). Однако строение ассоциатов, их энергетические характеристики (в частности, теплота образования  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ ) не обсуждались. В данном сообщении на основании результатов спектрофотометрических измерений и квантовохимических расчетов рассмотрены катион-анионные взаимодействия, приводящие к образованию стехиометрических гетероассоциатов меж-

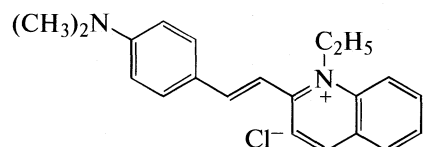
ду одно- и двухзарядными анионами сульфопфталеинов



и катионами пинацианола



хинальдинового красного (табл. 1)



а также обсуждены свойства и вероятное строение гетероассоциатов “ $\text{St}^+ + \text{HAn}^-$ ”, “ $\text{St}^+ + \text{An}^{2-}$ ”. Благодаря своим физико-химическим свойствам, катионы этих полиметинов зарекомендовали себя в качестве “стандартных” противоионов для изучения свойств гетероассоциатов ряда красителей [9–12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хлориды пинацианола и хинальдинового красного (“Sigma”) и динатриевые соли сульфопфталеинов квалификации “х.ч.”. Проверку



Таблица 1. Спектрально-протолитические характеристики красителей

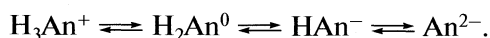
Краситель	Положение заместителей	$pK_{a1}$ [1]	$pK_{a2}$ [1]	$\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon_{max}$ , л/(моль см))	
Сульфоталеины					
ФК	все заместители – Н (фенолсульфоталеин)	1.03	8.00	$HA_n^-$ 430 ( $2.4 \times 10^4$ )	$An^{2-}$ 558 ( $6.2 \times 10^4$ )
БФС	3,3',5,5'-Br (3,3',5,5'-тетрабромфенолсульфоталеин)	-0.95	4.20	438 ( $2.5 \times 10^4$ )	591 ( $8.0 \times 10^4$ )
БКЗ	2,2'-CH <sub>3</sub> ; 3,3',5,5'-Br (3,3',5,5'-тетрабром- <i>m</i> -крезолсульфоталеин)	1.2	4.90	444 ( $1.8 \times 10^4$ )	617 ( $4.0 \times 10^4$ )
БКП	3,3'-CH <sub>3</sub> ; 5,5'-Br (5,5'-дибром- <i>o</i> -крезолсульфоталеин)	-0.75	6.40	430 ( $2.0 \times 10^4$ )	588 ( $4.3 \times 10^4$ )
БТС	2,2'-CH <sub>3</sub> ; 3,3'-Br; 5,5'-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3,3'-дибромтимолсульфоталеин)	-1.17	7.30	436 ( $1.8 \times 10^4$ )	616 ( $4.13 \times 10^4$ )
Полиметины					
		Ct <sup>+</sup>			
ПНЦ	((1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиний)	2.63	–	600, $\alpha$ -полоса ( $1.2 \times 10^5$ ) 550, $\beta$ -полоса, 510, $\gamma$ -полоса	
ХК	(2-[2-(4-диметиламино)фенил]этилен-1-этилхинолиний)	3.5	–	528 ( $3.1 \times 10^4$ )	

Примечания. Погрешность  $\lambda_{max} \pm 1$  нм,  $\epsilon_{max} \pm 500$  л/(моль см). Значения  $pK_{a1}$  для ПНЦ и ХК относятся к процессу диссоциации катиона  $HCt^{2+}$ . Красители: ФК – феноловый красный, БФС – бромфеноловый синий, БКЗ – бромкрезоловый зеленый, БКП – бромкрезоловый пурпуровый, БТС – бромтимоловый синий, ПНЦ – пинацианол, ХК – хинальдиновый красный.

чистоты каждого красителя осуществляли спектрофотометрически по известным значениям молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon_{max}$ ) в максимуме полосы поглощения ( $\lambda_{max}$ ) наиболее интенсивно окрашенной протолитической формы (табл. 1). Кислотность среды создавали фосфатным, боратым, уксусно-ацетатными буферными растворами, добавками хлоридной кислоты или гидроксида натрия. Дополнительными опытами установлено, что компоненты используемых буферных растворов не оказывают заметного влияния на изучаемые процессы гетероассоциации. Ионная сила ( $I$ ) фотометрируемых растворов не превышала 0.006 моль/л. Численные значения оптической плотности, положенные в основу расчетов равновесных констант ассоциации ( $K_{as}$ ), проверялись соответствию основному закону светопоглощения. Принципы осуществления квантовохимических расчетов структур красителей, их ионных ассоциатов и интерпретация полученных результатов изложены ранее [12].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесие сульфоталеинов в растворах как трехосновных кислот можно представить в виде схемы:



Из указанных частиц наиболее интенсивно окрашены анионы. Полосы поглощения форм  $HAn^-$  и  $An^{2-}$  хорошо спектрально разрешимы, а существенные отличия между значениями  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  (табл. 1) позволяют создавать такую кислотность раствора, при которой может существовать только желаемая анионная протолитическая форма табл. 1. Эти обстоятельства благоприятствуют спектральному изучению гетероассоциации при весьма низких (на уровне  $1 \times 10^{-6}$  моль/л) концентрациях.

Растворы, содержащие однозарядные катионы ( $Ct^+$ ) полиметинов, в сильнокислых и щелочных ( $pH > 10$ ) средах ощутимо обесцвечиваются вследствие процессов



за счет нарушения сопряжения полиметиновой цепи хромофора.

Интерпретация спектральных изменений в рамках равновесного подхода (использование закона действующих масс для определения  $K_{as}$ ) подразумевает выполнение основного закона светопоглощения протолитическими формами взаимодействующих красителей. Экспериментально установлено, что линейная зависимость значений оптической плотности от содержания красителя в растворе удовлетворительно соблюдается в до-

Таблица 2. Уравнения линейных регрессий вида  $A_\lambda = B + kc$ 

Ион	$c$ , моль/л	$\lambda$ , нм	$B$	$s_B$	$k \times 10^{-4}$	$s_k$	$r$	$s_r$
ФК <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-6} - 9 \times 10^{-5}$	558	0.00944	0.015	6.76	322	0.9999	0.0054
БФС <sup>2-</sup>	$1.0 \times 10^{-6} - 4.5 \times 10^{-5}$	591	0.00438	0.0080	7.52	2569	0.99942	0.0036
БКЗ <sup>2-</sup>	$1.5 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-5}$	617	0.000783	0.00387	0.773	45.3	0.99988	0.010
БКП <sup>2-</sup>	$5 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-5}$	588	-0.0020	0.0023	6.72	130	0.99999	0.0049
БТС <sup>2-</sup>	$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$	616	-0.00066	0.0030	3.92	120	0.99997	0.0061
ХК <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	528	-0.0038	0.015	3.37	324	0.9996	0.033

Примечание. Величины  $s_B, s_k, s_r$  — соответственно стандартные отклонения свободного члена регрессии  $B$ , углового коэффициента  $k$  и коэффициента корреляции  $r$ ;  $c$  — концентрация иона.

вольно широких диапазонах концентраций сульфоталеиновых анионов и катиона ХК (табл. 2). Значения свободного члена регрессий  $B$  являются статистическим нулем, поэтому принималось  $A_\lambda = kc$ . Обращает на себя внимание практическое совпадение значений  $r$  с единицей. Это дает основание полагать, что в исследуемых концентрационных интервалах анионы сульфоталеиновых и катион ХК не димеризуются. Для ПНЦ, в отличие от ХК и сульфоталеинов, основной закон светопоглощения соблюдается лишь при малых концентрациях ( $3 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$  моль/л), так как этот полиметин весьма подвержен самоассоциации. Димеризация ПНЦ спектрально прояв-

ляется резким ослаблением поглощения  $\alpha$ -полосы и нарастанием интенсивности  $\beta$ -полосы (табл. 1, более детально свойства ПНЦ в водном растворе рассмотрены ранее [13]).

При исследовании взаимодействия  $\text{HAn}^-$  и  $\text{An}^{2-}$  с  $\text{St}^+$  необходимо соблюдать такую кислотность среды, которая обеспечивала бы сосуществование только соответствующих ионных форм (в противном случае трактовка спектральных изменений затрудняется по причине возможных взаимодействий с участием и других частиц). С целью выяснения оптимальных условий ассоциации нами рассчитаны относительные содержания изучаемых частиц в зависимости от величины рН. На рис. 1 в качестве примера показано долевое содержание протоли-

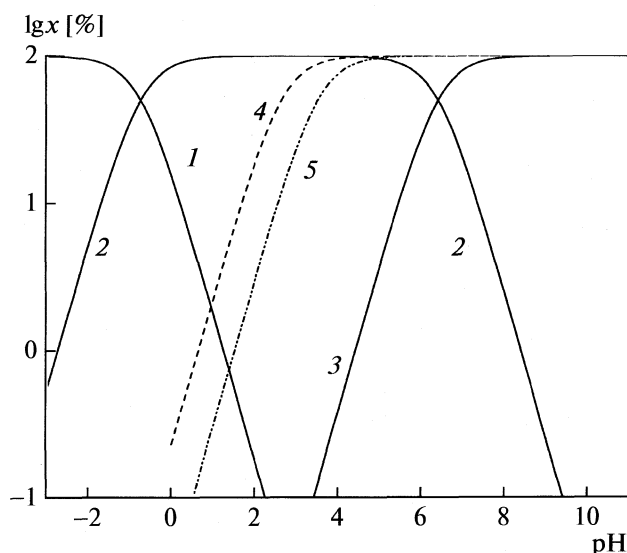


Рис. 1. Содержание ( $x$ ) протолитических форм БКП (1 —  $\text{H}_2\text{An}$ , 2 —  $\text{HAn}^-$ , 3 —  $\text{An}^{2-}$ ) и однозарядных катионов ХК (4), ПНЦ (5) в водном растворе (1  $\rightarrow$  0).

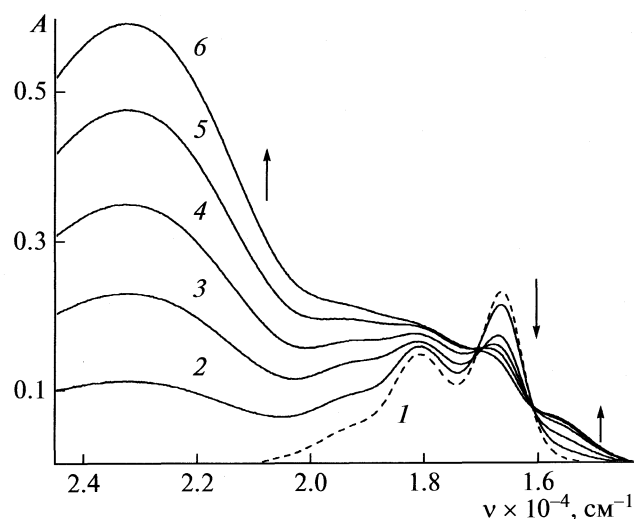


Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора, содержащего ПНЦ (1–6) и БКП (2–6). Концентрации ПНЦ: 1–6 —  $5.0 \times 10^{-6}$  М; БКП: 1–0, 2– $5.0 \times 10^{-6}$ , 3– $1.0 \times 10^{-5}$ , 4– $1.5 \times 10^{-5}$ , 5– $2.0 \times 10^{-5}$ , 6– $2.5 \times 10^{-5}$  М. Толщина поглощающего слоя 1.00 см, рН 4.3. Раствор сравнения — вода.

Таблица 3. Значения  $\lg K_{as}$  гетероассоциатов сульфоталеинов

Сульфоталеин	ПНЦ		ХК	
	$Ct^+ \cdot An^-$	$(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$	$Ct^+ \cdot An^-$	$(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$
ФК	$5.83 \pm 0.10$	$11.81 \pm 0.10$	$5.13 \pm 0.09$	$8.64 \pm 0.09$
БФС	$6.88 \pm 0.05$	$13.73 \pm 0.10$	$5.27 \pm 0.05$	$8.86 \pm 0.08$
БКЗ	$6.74 \pm 0.04$	$12.09 \pm 0.09$	$5.04 \pm 0.07$	$8.64 \pm 0.07$
БКП	$6.67 \pm 0.05$	$11.07 \pm 0.10$	$4.78 \pm 0.06$	$8.23 \pm 0.04$
БТС	$5.95 \pm 0.1$	$10.89 \pm 0.09$	$4.45 \pm 0.08$	$7.85 \pm 0.09$

тических форм БКП в зависимости от pH водного раствора ( $I \rightarrow 0$ ). Так, из рис. 1 следует, что взаимодействие  $Ct^+$  с  $HAn^-$  целесообразно исследовать при pH примерно 3.5 (ХК) и 4.2 (ПНЦ), а  $Ct^+$  с  $An^{2-}$  – при  $pH \geq 7.8$ .

*Ассоциация  $Ct^+$  с  $HAn^-$  и  $An^{2-}$ , строение и энергетика ассоциатов.* Анализ изменений в электронных спектрах поглощения смесей  $Ct^+$  с  $HAn^-$ ,  $Ct^+$  с  $An^{2-}$  выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси взаимодействующих противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей. Характерным признаком ассоциации также является существенное снижение интенсивности поглощения, отчетливо наблюдаемое по мере добавления возрастающих количеств сульфоталеина к неизменному содержанию полиметина (рис. 2, стрелками показаны направления спектральных сдвигов). Причем это явление наблюдается независимо от начальных концентраций анионов или катионов. Такие особенности спектральных изменений, а также отсутствие в спектрах новых полос поглощения указывают [10] на сольватно-разделенное строение гетероассоциатов.

При определенных начальных концентрациях противоионов, их молярном соотношении анионы сульфоталеинов образуют с  $Ct^+$  стехиометрические гетероассоциаты  $Ct^+ \cdot HAn^-$  и  $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ . Мерой устойчивости этих соединений является величина равновесной константы ассоциации  $K_{as}$  (поскольку в опытах  $I \leq 0.006$ , то концентрационная константа ассоциации численно не отличается от термодинамической), определяемая из закона действующих масс для равновесий:  $Ct^+ + HAn^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot HAn^-$  и  $2Ct^+ + An^{2-} \rightleftharpoons (Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ . Рассчитанные из спектральных данных (по аналогии с [8]) значения  $K_{as} = [Ct^+ \cdot HAn^-] \cdot [Ct^+]^{-1} \cdot [HAn^-]^{-1}$  и  $K_{as} = [(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}] \cdot [Ct^+]^{-2} \cdot [An^{2-}]^{-1}$  (в квадратных скобках – спектрофотометрически определяемые равновесные молярные концентрации

соответствующих частиц) представлены в табл. 3. Добавим, что в более концентрированных растворах смесей красителей заметно некоторое изменение окраски раствора и появление мути. Этот факт указывает на образование ассоциатов более сложной стехиометрии и, вероятно, малорастворимых агрегатов разного состава.

Как следует из данных табл. 3, гетероассоциаты ПНЦ заметно устойчивее, чем ХК. Известно [10], что усилению ассоциации способствуют дисперсионные взаимодействия, свойственные развитым  $\pi$ -электронным системам рассматриваемых катионов. В силу особенностей строения, они более присущи ПНЦ<sup>+</sup>, чем ХК<sup>+</sup>. Можно также заметить, что наличие в структуре сульфоталеинов алкильных заместителей благоприятствуют снижению, а атомов галогенов – увеличению  $K_{as}$ . Вероятно, это связано с тем фактом, что разветвленные алкильные группы ухудшают планарность молекулы (как следствие, расстояние между противоионами в ассоциате увеличивается). Напротив, атомы брома практически не оказывают влияния на геометрию, но значительно усиливают гидрофобную составляющую взаимодействий противоионов.

Увеличение числа атомов брома и уменьшение количества алкильных заместителей приводит к возрастанию  $K_{as}$  как среди одно-, так и двухзарядных анионов. У пинацианольных ассоциатов:  $БТС^- < БКП^- \approx БКЗ^- < БФС$  и  $БТС^{2-} \approx БКП^{2-} < БКЗ^{2-} < БФС^{2-}$ , а у ассоциатов ХК:  $БТС^- < БКП^- < БКЗ^- < БФС$  и  $БТС^{2-} < БКП^{2-} < БКЗ^{2-} < БФС^{2-}$ . В свете обнаруженных тенденций закономерно, что величина  $K_{as}$  принимает наибольшее значение для ассоциатов двухзарядного аниона БФС, содержащего наибольшее число атомов брома и не имеющего алкильных заместителей. Примечательно и то, что в соответствие с указанными факторами ассоциаты ПНЦ и ХК незамещенного ФК по устойчивости занимают промежуточное положение между ассоциатами БТС и БФС.

**Таблица 4.** Значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  (кДж/моль) ионов красителей

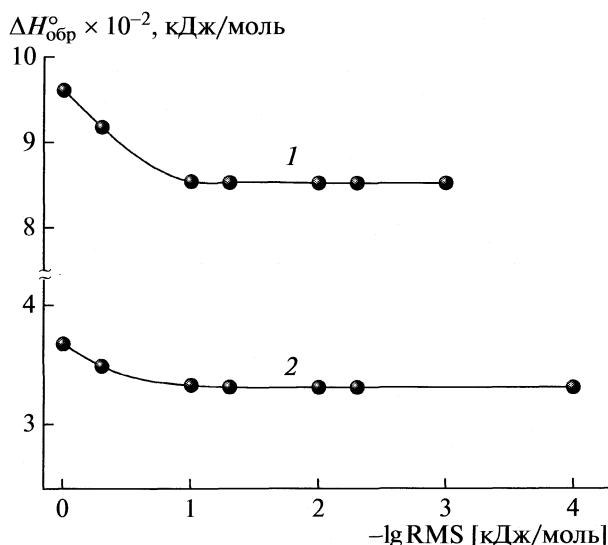
Ион	AM1	PM3
ФК <sup>-</sup>	-556...-576	-575...-586
ФК <sup>2-</sup>	-479...-492	-534...-536
БФС <sup>-</sup>	-465...-479	-435...-460
БФС <sup>2-</sup>	-473...-474	-450...-451
БКЗ <sup>-</sup>	-471...-481	-470...-478
БКЗ <sup>2-</sup>	-476...-478	-469...-472
БКП <sup>-</sup>	-583...-602	-584...-609
БКП <sup>2-</sup>	-554...-556	-566...-570
БТС <sup>-</sup>	-662...-681	-685...-691
БТС <sup>2-</sup>	-634...-639	-658...-666
ПНЦ <sup>+</sup>	1076-1073	980-968
ХК <sup>+</sup>	989-984	918-912

Гетероассоциация в растворах свойственна красителям, обладающим плоской формой молекулы, гидрофобностью, наличием  $\pi$ -сопряженных электронных фрагментов, существенно усиливающих дисперсионный вклад во взаимодействия. В число таких красителей входят скваранины [14], спиропираны [15], некоторые диазины — пиридазин, пиазин [16], меро- и тиацианины [17], находя-

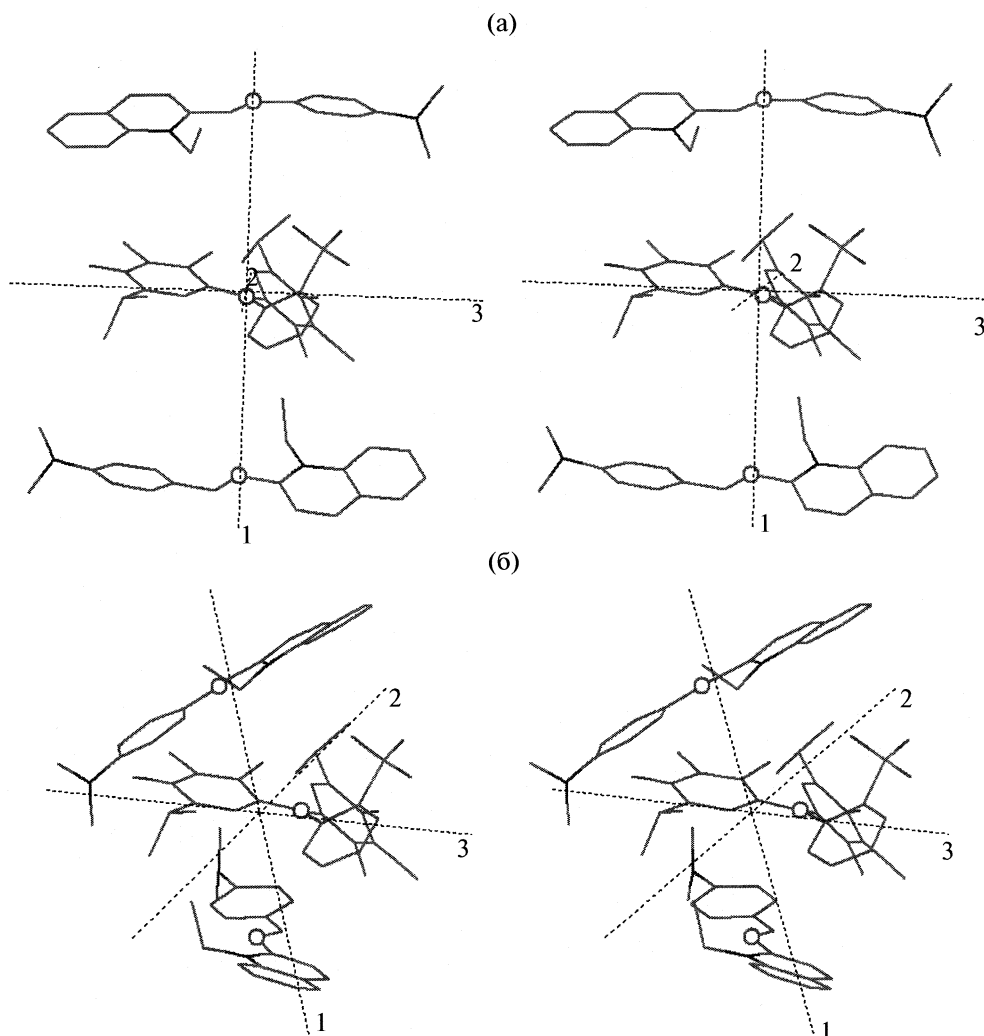
щие применение в формировании J- и H-агрегатов и пленок Ленгмюра—Блоджетт. В отличие от перечисленных структур, анионы сульфоталеинов к плоским  $\pi$ -электронным системам отнести нельзя. Тем не менее, как следует из представленных данных, между  $\text{St}^+$  и анионами сульфоталеинов возникает заметное взаимодействие. На основании данных о составе можно предположить, что планарный полиметиновый катион координируется у однозарядного аниона (либо два катиона — у двухзарядного аниона). Поэтому представлялось целесообразным квантовохимически установить наиболее вероятное строение стехиометрических гетероассоциатов и сопоставить их энергетику (значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ ).

Известно [18, 19], что даже для небольших молекул неэмпирические расчеты приводят к погрешностям значений  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , превышающим 100 кДж/моль. Это связано с неполнотой использованного базиса и неучетом энергии электронной корреляции. С увеличением размера молекулы погрешности в вычисленных  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  возрастают и приобретают систематический характер. Поэтому для оценки  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  ионов и гетероассоциатов нами использован полуэмпирический метод AM1, как один из расширенных вариантов метода MNDO, и метод PM3 [20, 21]. Параметризация этих методов выполнена так, чтобы наилучшим образом воспроизвести экспериментальные значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  органических соединений. Использование двух методов расчета связано не столько со стремлением достичь большей достоверности в абсолютных значениях  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , сколько сводит к минимуму систематическую погрешность в обнаружении хода изменения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  для гетероассоциатов родственного состава.

Градиент сходимости (RMS-градиент — скорость изменения энергии при изменении расположения каждого атома в трех взаимно перпендикулярных направлениях; при равенстве его нулю считается достигнутым локальный минимум энергии структуры) последовательных итераций уменьшался от 4.2 до 0.04 кДж/моль. Размах варьирования величин  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  (13 кДж/моль, ФК<sup>2-</sup>, метод AM1; 25 кДж/моль, БФС<sup>-</sup> или БКП<sup>-</sup>, метод PM3) констатирует удовлетворительную сходимость результатов в рамках каждого метода. Если сравнивать между собой абсолютные значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  двух методов, то различия в них едва ли принципиальны в контексте задач исследования. Тем более, что средняя погрешность методов при вычислении  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  составляет 25 кДж/моль [21]. Наибольшая разница в расчетах AM1 и PM3 достигает 44 кДж/моль для ФК<sup>2-</sup> (табл. 4; финальными значениями  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  приняты наиболее отрицательные).



**Рис. 3.** Изменение величины  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  в зависимости от задаваемых значений RMS-градиента ( $\gamma$ ); 1 — ассоциат ХК<sup>+</sup> с анионом БКЗ<sup>2-</sup>; 2 — ассоциат ХК<sup>+</sup> с анионом БКЗ<sup>-</sup>.



**Рис. 4.** Расположение ионов в ассоциате  $(XK^+)_2 \cdot BTC^{2-}$  (сульфофталеин в центре): а – стартовое (расстояние между выделенными центральным углеродным атомом БТС и каждым из периферийных атомов ХК 7.5 Å); б – оптимизированное (расстояние между выделенными средним атомом и верхним 6.7 Å, средним и нижним – 4.6 Å, центральный угол 97°).

Для получения корректных значений  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  гетероассоциата важно отыскание глобального энергетического минимума. Поэтому нами испытывались 6–7 разных стартовых взаимных положений противоположно заряженных ионов в гетероассоциате (каждый из противоположно заряженных ионов предварительно геометрически оптимизировался методом AM1 как указано выше). Из полученного расчетного набора энергетических (так называемых локальных) минимумов выбирался наименьший; энергия этой структуры принималась соответствующей глобальному энергетическому минимуму. Затем осуществлялась дополнительная геометрическая оптимизация структуры гетероассоциата путем задания ряда уменьшающихся значений RMS-градиента (как правило, от 0.1 до  $5 \times 10^{-3} \dots 1 \times 10^{-4}$  кДж/моль). Процесс завершения оптимизации определялся по отсут-

ствию изменений  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  от значений RMS (для катионов полиметинов это чаще происходило при  $5.0 \times 10^{-2} \dots 5.0 \times 10^{-3}$  кДж/моль, для сульфопталейнов – при немного меньших значениях).

На рис. 3 в качестве примеров приведены изменения  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  в зависимости от значений RMS-градиента для гетероассоциатов ХК с БКЗ, а на рис. 4 – стартовое и оптимизированное расположение ионов в ассоциате  $(XK^+)_2 \cdot BTC^{2-}$  (для наглядности даны стереоизображения; положение аниона относительно двух катионов условно зафиксировано; водородные атомы не изображены). Полученные данные показывают, что ход структурной оптимизации существенно зависит от значений RMS, но практически финализируется уже при 0.01 кДж/моль и сопровождается уменьшением расстояния между противоположно заряженными ионами.

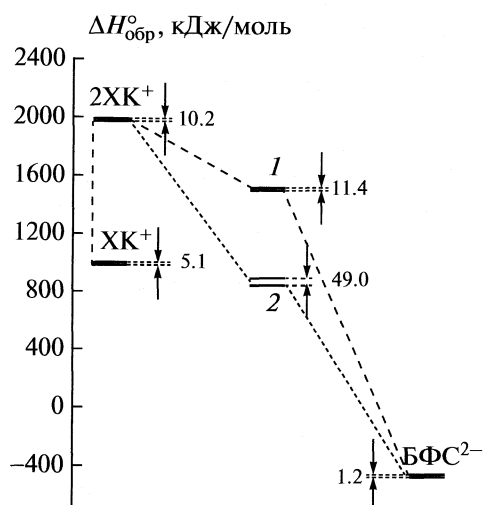


Рис. 5. Значения величины  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  ионов  $\text{XK}^+$ ,  $\text{БФС}^{2-}$ ; алгебраической суммы  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  ионов, составляющих гетероассоциат (1);  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  ассоциата  $(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$  (2).

На рис. 5 в качестве примера изображены энергетические диаграммы красителей и гетероассоциата  $\text{XK}$  с  $\text{БФС}$  (метод расчета АМ1; на рис. 5 числа у стрелок обозначают размах вари-

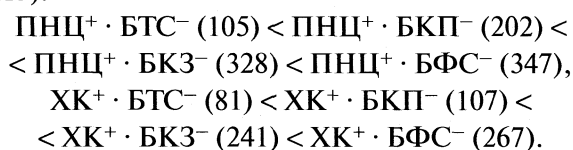
рования значений  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль, соответствующей частицы). Из рис. 5 следует, что превышение значений алгебраической суммы  $\Sigma$  величин  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  противоионов (1494 кДж/моль, уровень 1) над  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  гетероассоциата (839 кДж/моль, уровень 2) составляет 655 кДж/моль. Подобным образом для всех исследуемых гетероассоциатов рассчитаны значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  (табл. 5), а также значения  $\Sigma$  — алгебраической суммы величин  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  соответствующих ионов в ассоциате, определяемые как  $i\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{Ст}) + \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{Ап})$ , где  $i$  — число катионов в ассоциате, и данные об относительной погрешности  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , %.

Анализ полученных результатов приводит к ряду существенных заключений. Поскольку погрешность величины  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  не выше упоминавшейся средней погрешности метода, то можно утверждать, что образование всех гетероассоциатов энергетически выгодно. Особенно в случае гетероассоциации сульфоталеинов со структурами, содержащими развитые  $\pi$ -электронные системы ( $\text{ПНЦ}^+$ ), когда выигрыш достигает ~150–160 кДж/моль (гетероассоциаты однозарядных сульфоталеинов) и 605–700 кДж/моль (двухзарядных).

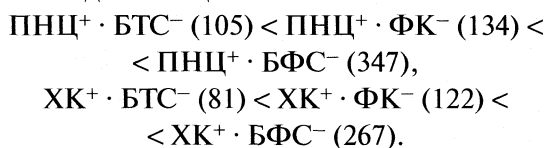
Таблица 5. Энергетические характеристики (кДж/моль) гетероассоциатов ( $\delta_{\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}}$  — относительная погрешность)

Гетероассоциат	$\Sigma$	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	$\delta_{\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}}$ , %			
				$\Sigma$	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	$\delta_{\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}}$ , %
		АМ1		РМ3		
$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{ФК}^-$	497	344	19	382	134	9
$\text{XK}^+ \cdot \text{ФК}^-$	407	258	16	326	122	8
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ФК}^{2-}$	1654	979	6	1400	788	7
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{ФК}^{2-}$	1475	757	5	1288	518	4
$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БФС}^-$	593	423	19	507	347	21
$\text{XK}^+ \cdot \text{БФС}^-$	504	339	14	451	267	34
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$	1672	1011	3	1485	824	8
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$	1494	839	9	1373	547	3
$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКЗ}^-$	592	432	19	490	328	14
$\text{XK}^+ \cdot \text{БКЗ}^-$	502	331	13	434	241	9
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БКЗ}^{2-}$	1668	1060	3	1464	817	6
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БКЗ}^{2-}$	1489	853	13	1352	628	7
$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$	471	312	29	359	202	28
$\text{XK}^+ \cdot \text{БКП}^-$	382	219	13	303	107	14
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БКП}^{2-}$	1590	928	4	1367	703	6
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БКП}^{2-}$	1411	737	7	1254	525	7
$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БТС}^-$	391	240	21	277	105	12
$\text{XK}^+ \cdot \text{БТС}^-$	303	147	14	221	81	7
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$	1507	858	6	1270	527	8
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$	1328	703	8	1158	406	12

Изменение значений  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  (вакуум) и  $K_{\text{ас}}$  (водный раствор) не обязательно соответствуют друг другу. Кроме того, полуэмпирические расчеты не в состоянии учесть некоторых специфических взаимодействий (например, гидрофобных, характерных для объемистых многоатомных противоионов красителей). Тем не менее, расчеты обнаруживают примерно ту же последовательность изменения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , что и для экспериментальных значений  $K_{\text{ас}}$ , несмотря на систематически меньшие значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  метода РМЗ. Например, для гетероассоциатов однозарядных сульфоталеинов (в скобках значения  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль, метод РМЗ):



При этом для ассоциатов аниона  $\text{ФК}^-$ :



Подобная картина свойственна ассоциатам аниона  $\text{ФК}^{2-}$ .

Эти факты свидетельствуют в пользу высказанного предположения, что наличие в структуре сульфоталеинов атомов брома, в отличие от алкильных заместителей, благоприятствует взаимодействию с противоионами. Таким образом, выявленные различия значений  $K_{\text{ас}}$  или  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  даже в ряду однотипных по структуре гетероассоциатов носят закономерный характер. На примере систематического изучения взаимодействий между одно-, двухзарядными анионами сульфоталеинов и катионами полиметинов становится ясным, что процессы гетероассоциации многоатомных частиц сопровождаются довольно сложным сочетанием кулоновских сил, гидрофобных, дисперсионных и, как частный случай —  $\pi$ -электронных взаимодействий, дальнейшее изучение которых подразумевает сопоставление результатов спектральных измерений с данными компьютерного моделирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bishop E.* // *Analyst*. 1971. V. 96. № 1145. P. 537.
2. *Yamamoto K., Adachi K.* // *Anal. Sci.* 2003. V. 19. № 8. P. 1133.
3. *Erk N.* // *Pharmazie*. 2004. V. 59. № 3. P. 183.
4. *Süslü I., Tamer A.* // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002. V. 29. № 3. P. 545.
5. *Amin A.S., El-Fetouh Gouda A.A., El-Sheikh R., Zahran F.* // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2007. V. 67. № 5. P. 1306.
6. *Amin A.S., El-Mossalamy M.A., Killa H.M., Saber A.L.* // *Analyt. Lett.* 2008. V. 41. № 1. P. 80.
7. *Abdellatef H.E.* // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectr.* 2007. V. 66. № 4–5. P. 1248.
8. *Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al.* // *J. Brazil. Chem. Soc.* 2005. V. 16. № 2. P. 232.
9. *Шаповалов С.А.* // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 3. С. 565.
10. *Ищенко А.А., Шаповалов С.А.* // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2004. Т. 71. № 5. С. 557.
11. *Шаповалов С.А.* // *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70. № 3. С. 25.
12. *Шаповалов С.А., Самойлов Е.А., Иванов В.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. № 7. С. 39.
13. *Шаповалов С.А., Самойлов Е.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 7. С. 1379.
14. *Tian M., Furuki M., Iwasa I. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 17. P. 4370.
15. *Uznanski P.* // *Synthetic Metals*. 2000. V. 109. № 1. P. 281.
16. *Peral F., Gallego E.* // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectr.* 2003. V. 59. № 6. P. 1223.
17. *Roy K., Nakahara H., Sakamoto A., Tasumi M.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. № 1–2. P. 58.
18. *Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
19. *Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A.* *Theory and Methods of Computational Vibronic Spectroscopy*. N.Y.: Nova Science Publishers, 2008. 87 p.
20. *Dewar M.J.S., Storch D.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 13. P. 3898.
21. *Stewart J.J.P.* *МОРАС 2000. User's Manual*. N.Y.: Fujitsu Limited, 2000. 433 p.

## ВОЗМОЖНЫЙ КРИТЕРИЙ СБАЛАНСИРОВАННОСТИ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ В КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

© 2010 г. А. И. Ермаков, И. В. Юрова

Новомосковский институт Российской химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

E-mail: A.Ermakov.oinh@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 20.03. 2009 г.

Предложено широту базисного набора (БН) характеризовать количеством базисных функций, приходящихся на один электрон рассматриваемой атомной или молекулярной системы. Установлено, что для атомов данная величина — обеспеченность электрона функциями (ОЭФ) претерпевает резкие изменения с увеличением порядкового номера элемента периодической системы. Показано, что расширение БН добавлением валентных и поляризационных функций усиливают несбалансированность базисных наборов различных атомов по ОЭФ. Предложена схема построения и приведен пример БН, сбалансированного по значению ОЭФ. Методом функционала плотности UB3LYP с использованием стандартных и молекулярно-оптимизированных (релаксированных) БН с сегментной и общей группировкой гауссовых функций рассчитаны свойства молекул LiH и HF. Установлено, что существуют единые для обеих молекул зависимости ошибки расчета свойств от ОЭФ. Сделан вывод, что точность расчета равновесного расстояния, энергии ионизации, сродства к электрону, энергии атомизации, дипольного момента и частоты нормальных колебаний монотонно увеличивается с увеличением значения ОЭФ в молекуле.

Качество базисного набора (БН) играет решающую роль в определении точности квантово-химического расчета атомных и молекулярных свойств. Оно определяется количеством, видом и системой параметров базисных функций набора. Количество базисных функций обычно используется как мера широты БН. В целом, чем шире БН, тем ниже рассчитываемая полная энергия. Однако другие свойства атомной или молекулярной системы при этом не обязательно рассчитываются более точно. Возникающая при этом проблема тесно связана с видом, системой параметров базисных функций и с понятием сбалансированности БН [1].

Факторы, влияющие на точность расчета молекулярных свойств квантово-химическими методами с различными БН, регулярно обсуждаются. Например, в обзоре [2] отмечается, что структура многих молекул методом Хартри–Фока предсказывается весьма хорошо с любым из стандартных валентно-расщепленных и двухэкспоненциальных БН. Однако дальнейшее расширение БН за счет включения поляризационных функций или перехода к трехэкспоненциальным БН не сопровождается улучшением оценок длин химических связей. Ожидаемое увеличение точности расчета появляется лишь после учета корреляционных эффектов. Существует взаимное погашение ошибок, возникающих из-за неполноты базисного набора и недостаточности учета электронной корреляции. При этом увеличение числа базисных функций для одного и того же метода электронной корреляции приводит к умень-

шению длин связей, а уточнение электронной корреляции с одним и тем же БН их увеличивает [2, 3]. Это и другие данные указывают, что обсуждение критерия широты БН справедливо лишь при достаточно полном учете электронной корреляции. Такая возможность при относительно небольшой трудоемкости в настоящее время предоставляется благодаря методам теории функционала плотности.

Для оценки качества базисного набора предлагались различные, кроме полной энергии, критерии: величина приведенного градиента энергии по экспонентным множителям [4], разность орбитальных амплитуд [5], локальные орбитальные энергии [6], условие заострения многоэлектронной волновой функции при расстоянии между электронами, близком к нулю [7] и др. [2, 8–13]. К сожалению, известные критерии качества БН сложны и не надежны для систематического использования в обычных квантово-химических расчетах. Последние показывают, что для описания молекулярных свойств важно соблюдение некоторого хорошего баланса между базисными наборами входящих в состав молекулы атомов, нежели низшей энергии каждого изолированного атома. Единой и общепринятой меры для оценки сбалансированности БН *a priori* к настоящему времени нет. Поэтому о ней судят на основании серии квантово-химических расчетов молекул с различными БН или чаще просто игнорируют.



Таким образом, несмотря на широкое распространение квантово-химических вычислений, актуальным в расчетах практически важных молекулярных свойств и соединений является применение удобных количественных характеристик широты, гибкости и сбалансированности БН. Такие характеристики должны помогать еще до осуществления квантово-химического расчета выбирать наиболее подходящие базисные наборы. В настоящей работе предлагается для апробации возможная характеристика широты БН.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Обычно считается, что количество базисных функций молекулярной системы равно

$$N = \sum_{i=1}^{N_A} N_i, \quad (1)$$

где:  $N_i$  – формальное количество базисных функций  $i$ -го атома,  $N_A$  – количество атомов в молекуле. Широко распространенные наборы построены по одной схеме, когда для любого химического элемента одного и того же периода периодической системы используется одинаковое количество базисных функций. В различных БН изменяется только число этих функций, которое всегда остается постоянным для всех элементов одного и того же периода. Так, например, квантово-химические расчеты молекулы гидрида лития LiH, как и молекулы фтороводорода HF, обычно выполняются при одинаковом количестве базисных функций БН одного типа. Однако такая схема выбора количества базисных функций не учитывает одного важного для вариационных методов обстоятельства.

Действительно, для одноэлектронной функции:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu} \Psi_{\mu}, \quad (2)$$

где:  $\Psi_{\mu}$  – базисная функция,  $c_{i\mu}$  – коэффициент разложения, среднее число базисных функций при описании состояния одного электрона системы равно

$$f_e = N/N_e, \quad (3)$$

где  $N_e$  – число электронов. Величина  $f_e$ , таким образом, является параметром, показывающим в среднем обеспеченность электрона системы базисными функциями (ОЭФ). Поскольку для атомов химических элементов одного периода в типичных БН величина  $N$  – постоянная, а  $N_e$  – переменная, то среднее число базисных функций в расчете на один электрон при минимизации энергии различных атомов разное. Поэтому, в силу вариационного принципа, расчеты различных атомов химических элементов одного периода с такими БН приводят к неэквивалентному пони-

жению полной энергии при оптимизации функции (2). Для различных молекул соответствующее отличие может быть еще более сильным. Для устранения соответствующей ошибки расчета необходимо выбирать БН для разных атомов или молекул, эквивалентные по ОЭФ. При учете такого требования обеспеченность электрона базисными функциями должна рассматриваться как более корректная количественная мера широты БН, чем общее количество таких функций.

Для конкретного обсуждения величины  $f_e$  как меры широты БН рассмотрим БН на основе сгруппированных гауссовых функций. В таких БН каждая базисная функция аппроксимируется определенным количеством гауссовых функций ( $g$ ):

$$\Psi_{\mu}(kG) = \sum_{n=1}^k d_{\mu n} g_n, \quad (4)$$

где  $d_{\mu n}$  – коэффициенты разложения,  $k$  – степень группировки. Очевидно, использование группы  $k$  гауссовых функций эквивалентно использованию некоторой части истинной базисной функции. Поэтому запишем

$$\Psi_{\mu}(kG) = a_{k\mu} \Psi_{\mu},$$

где  $a_{k\mu}$  – величина, выделяющая эффективную часть базисной функции, представленной  $k$  гауссовыми функциями:  $0 < a_{k\mu} < 1$ . В таком случае эффективное количество базисных функций  $N^*$  набора должно быть меньше формального их числа  $N$ , что отражается выражением:

$$N^* = \sum_{\mu=1}^N a_{k\mu}. \quad (5)$$

В принципе истинная функция  $\Psi_{\mu}$  может быть получена при условии  $k \rightarrow \infty$ . Однако по вычислительным причинам для аппроксимации базисной функции приходится использовать ограниченное число гауссовых функций. Так, в наборах 6-31G\* и 6-311G\* валентные базисные функции аппроксимируются либо линейной комбинацией трех гауссовых функций ( $k = 3$ ), либо одиночными ( $k = 1$ ) гауссовыми функциями. Такие аппроксимации явно недостаточны для описания базисной функции, так как определяют только  $a_{k\mu}$ -ю часть ее. Одно из простейших выражений для  $a_{k\mu}$ , удовлетворяющих граничным условиям:  $a_{k \rightarrow \infty} = 1$  и  $a_{0\mu} = 0$ , имеет вид:

$$a_{k\mu} = 1 - 1/(1 + k_{\mu}). \quad (6)$$

Согласно ему, а также из выражений (3) и (5) следует, что при использовании БН гауссовых функций для расчета ОЭФ в порядке апробации можно воспользоваться формулой:

$$f_e = \sum_{\mu=1}^N \left(1 - \frac{1}{1 + k_{\mu}}\right) / N_e. \quad (7)$$

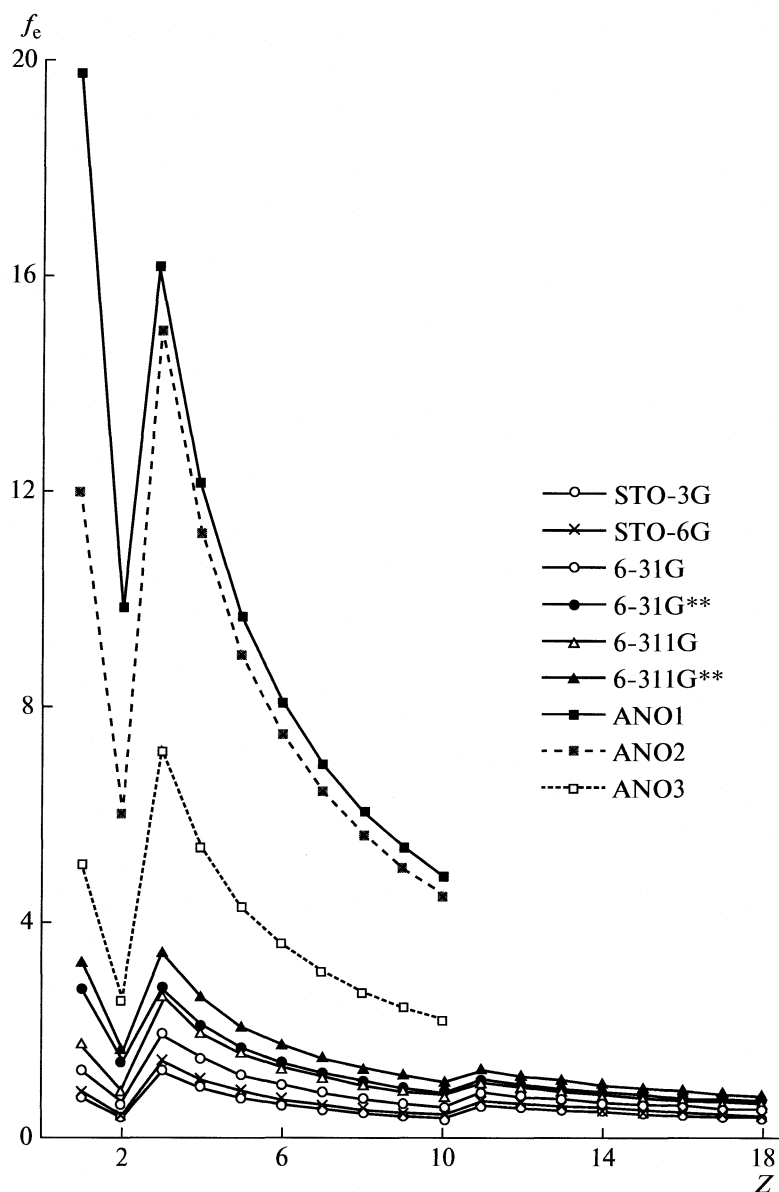


Рис. 1. Изменение обеспеченности электрона базисными функциями различных базисных наборов в атомах от порядкового номера химического элемента.

На рис. 1 приведены рассчитанные значения ОЭФ шести хорошо известных БН с сегментной группировкой [14–19] и трех БН с общей группировкой гауссовых функций атомов в зависимости от порядкового номера химического элемента первых двух–трех периодов. В качестве представителей БН общей группировки гауссовых функций взяты наборы для нахождения коррелированных волновых функций, сконструированные в приближении атомных натуральных орбиталей (ANO) и усредненные для некоторых атомных состояний, атомов и их ионов во внешнем электрическом поле [20]. Для элементов второго и первого периодов при этом представлен БН состава  $[6s5p3d2f/4s3p2d]$ , который с учетом количества

гауссовых функций может быть записан в виде  $[14\ 14\ 14\ 14\ 14\ 14\ 9\ 9\ 9\ 9\ 4\ 4\ 4\ 3\ 3/8\ 8\ 8\ 8\ 4\ 4\ 4\ 3\ 3]$ . Данный набор является исходным для построения новых БН с общей группировкой и, для удобства, в настоящей работе обозначен как ANO1. Из него, в соответствии с рекомендациями [20], методом исключения функций справа получены более простые БН: ANO2 –  $[5s4p3d2f/3s2p1d]$  и ANO3 –  $[4s3p2d/3s1p]$ . Аналогично принятому количеству гауссовых функций в стандартных БН, при расчетах  $f_e$  учитывалось по пять функций  $d$ -типа в наборе 6-311G\*\*, а также по 6 и 10 функций  $d$ - и  $f$ -типа соответственно в остальных наборах.

Видно, что обеспеченность электрона в атомах базисными функциями минимальных БН наименьшая. Она пропорциональна степени группировки гауссовых функций. Наборы для первых 10 элементов располагаются в следующий ряд по увеличению среднего относительного значения  $f_e$ : STO-3G (1.00), STO-6G (1.14), 6-31G (1.58), 6-31G (2.14), 6-31G\*\* (2.52), 6-311G\*\* (3.08), ANO3 (5.92), ANO2 (12.76) и ANO1 (15.61). Обеспеченность базисными функциями электронов атомов разных элементов неодинакова. Естественно, что она максимальна для элемента в начале периода и минимальна в конце его.

Для двух элементов одного периода разбалансированность БН по значению  $f_e$  определяется относительным количеством электронов атомов. Разбалансированность такого БН тем больше, чем дальше друг от друга в периоде располагаются элементы. Поэтому для простых веществ любой БН может считаться полностью сбалансированным по данному критерию. Для гетероядерных молекул соотношение параметров обеспеченности разных атомов может претерпевать не только количественные, но и качественные изменения, так как обеспеченность базисными функциями электронов разных элементов неодинакова. Так, в минимальных БН значения  $f_e$  атомов H и B совпадают и меньше обеспеченности атомов Li и Be.

В базисных наборах 6-31G и 6-311G обеспеченность атома водорода больше, чем атома бора. В наборах 6-31G\*\* и 6-311G\*\* по значениям  $f_e$  атом водорода уступает только атому лития, превосходя атомы остальных химических элементов. В ANO1 базисе максимальное значение  $f_e$  соответствует атому водорода, в ANO2 и ANO3 – литию. Подобная неэквивалентность БН атомов различных элементов существует и в других сериях соединений. Например, для молекул изоэлектронного ряда фторида лития соотношение параметров обеспеченности двух атомов для любого БН определяется соотношением числа электронов в атомах и равно: 3.00 для LiF, 2.00 для BeO, 1.40 для BN и 1.00 для C<sub>2</sub>. Поэтому при обсуждении причин, влияющих на качество расчета свойств данных молекул, следует учитывать не только полярность молекул, их спиновое состояние, но и существенную разбалансированность стандартных БН по параметру обеспеченности. Эта разбалансированность приводит к различной точности расчета свойств, так как, например, наличие относительно избыточного числа базисных функций вызывает увеличение рассчитанных акцепторных свойств атома элемента, способствует более полному учету электронной корреляции, уменьшает релаксацию орбиталей в молекулярной системе.

Другой пример, представленный в табл. 1, указывает на неэквивалентную обеспеченность элек-

**Таблица 1.** Значения обеспеченности электрона базисными функциями в отдельных молекулах и ионах

Молекула, ион	STO-3G	6-31G**	6-311G**	ANO1
H <sub>2</sub>	0.750	2.750	3.250	19.756
LiH	1.125	2.777	3.402	17.064
NH <sub>3</sub>	0.600	1.661	2.011	10.777
H <sub>2</sub> O	0.525	1.386	1.686	8.801
HF	0.450	1.111	1.361	6.826
CO	0.536	1.194	1.480	6.929
CO <sub>2</sub>	0.511	1.140	1.412	6.614
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.600	1.661	2.011	10.777
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.675	1.936	2.336	12.752
OH <sup>-</sup>	0.450	1.111	1.361	6.826
NaCl	0.321	0.842	0.985	–

трона базисными функциями молекул в ряде процессов. Например, рассмотрение процессов гидратации хлорида натрия и гидролиза гидрида лития связано с расчетами систем, включающих молекулы (NaCl, LiH, H<sub>2</sub>O), значения  $f_e$  для которых отличаются в несколько раз. Поэтому сопоставление рассчитанных значений свойств данных молекул между собой будет не совсем корректным.

Следует отметить, что значение величины  $f_e$  молекулы в общем не равно сумме соответствующих величин ее атомов.

При справедливости сделанных предположений можно ожидать наличия корреляций между точностью рассчитанных молекулярных свойств и введенной характеристикой широты БН. Выявление таких корреляций и является целью следующей части работы.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Для обсуждения ОЭФ как меры широты БН за основу взяты стандартные поповские: STO-2G, STO-3G, STO-4G, STO-5G, STO-6G, 3-21G, 3-21G\*, 6-31G, 6-31G\*\*, 6-311G, 6-311G\*\* [14–19] и вышеупомянутые ANO1-, ANO2- и ANO3-наборы. В данном ряду БН значения  $f_e$  изменяются в широком диапазоне, что позволяет более отчетливо выявить зависимость точности расчета молекулярного свойства от меры его широты. Предварительно было изучено влияние степени группировки гауссовых функций на рассчитываемое относительное значение энергии отдельных систем. В табл. 2 представлены рассчитанные в базисных наборах STO-*k*G при *k* = 2–6 относительные электронные энергии основных состояний атома H (методом Хартри–Фока UHF), атомов Li и F, полные энергии молекул LiH и HF (методом функци-

**Таблица 2.** Относительные электронные энергии отдельных атомов и молекул, %

Система	STO-2G	STO-3G	STO-4G	STO-5G	STO-6G
При стандартных параметрах базисных функций [15]					
H	96.5	99.1	99.7	99.9	100
Li	85.7	94.6	98.4	99.6	100
F	95.9	98.9	99.6	99.8	100
LiH	86.7	95.1	98.5	99.6	100
HF	95.8	98.8	99.5	99.7	100
При оптимизированных экспонентных множителях базисных функций					
H	95.9	98.6	99.3	99.5	100
Li	95.4	98.7	99.6	99.9	100
F	95.8	98.8	99.7	99.9	100
LiH	95.3	98.7	99.6	99.7	100
HF	95.8	98.8	99.7	99.9	100

онала плотности UB3LYP). Результаты представлены для БН со стандартными наборами параметров и с оптимизированными для изолированных атомов и молекул экспонентными множителями базисных функций.

Из данных табл. 2 следует важный для обсуждения критерия широты БН вывод о том, что использование стандартных параметров функций БН не позволяет надежно выявить влияние степени группировки гауссовых функций на относительное значение энергии. Действительно, в каждом из стандартных БН: STO-2G, STO-3G и STO-4G – относительная энергия существенно изменяется при переходе от одной системы к другой. Поэтому всякий переход к другому стандартному БН будет сопровождаться сильным изменением относительного вклада группы гауссовых функций в энергию. При использовании оптимизированных для конкретных атомов и молекул БН относительные энергии в одном и том же БН мало отклоняются друг от друга. Поэтому наиболее подходящие результаты для оценки влияния широты БН на энергию системы следует ожидать только при использовании оптимизированных функций для каждого атома, молекулы или иона в сегментно сгруппированных БН. Полученные в исходных БН с общей группировкой относительные вклады в энергию (с заданной в табл. 2 точностью) совпадают между собой. Поэтому нет необходимости дополнительно оптимизировать параметры их базисных функций в молекулах.

Для рассмотрения применимости критерия широты БН в настоящей работе выбраны молекулы гидрида лития и фтороводорода. При одинаковых по формальному количеству базисных функций наборах эти молекулы резко отличаются друг от друга не только по числу электронов, но и

по характеру распределения электронной плотности. Особенность последнего, в частности, проявляется в эффективных зарядах атома водорода противоположного знака. Кроме того, данные молекулы часто используются при моделировании многих химических и электрохимических процессов, а их расчет нетребователен к вычислительному времени для осуществления оптимизации параметров базисных функций.

Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [21] без ограничения по спину. Данный функционал выбран потому, что он может быть одновременно успешно использован для расчета ряда молекулярных свойств молекул, образованных элементами коротких периодов. Поскольку на точность расчета свойств оказывает влияние не только состав БН, но и конкретная параметризация его функций, то выбраны не только стандартные, но и молекулярно оптимизированные сегментно сгруппированные наборы. Для этого при расчетах осуществлялась оптимизация параметров базисных функций по критерию минимума полной энергии. При этом на каждом шаге варьирования параметров функций оптимизировалась геометрия молекулы.

Таким образом, получены новые ряды оптимизированных для изолированных атомов, молекул и их ионов БН или (по удобной терминологии, применявшейся в [22]) релаксированных БН. В сегментно сгруппированных наборах последовательно оптимизировались орбитальные экспонентные множители поляризационных функций (схема  $\zeta_p$ ), внешних оболочек ( $\zeta_v$ ) и всех оболочек ( $\zeta$ ) и, наконец, коэффициенты группировки гауссовых функций внешних ( $\zeta_v d_v$ ) и всех оболочек ( $\zeta d$ ). Таким образом, получены еще пять групп базисных наборов, отличающихся значениями параметров базисных функций. По изменениям полных энергий установлено, что наиболее полно релаксация БН осуществляется при  $\zeta$ - и  $\zeta d$ -схемах оптимизации. Оптимизация параметров базисных функций проводилась квазиньютоновским методом BFGS [23], симплекс-методом [24] и методом Розенброка [25]. БН с общей группировкой гауссовых функций, как отмечено выше, в целом не нуждаются в дополнительной оптимизации, так как имеющиеся значения обычно в достаточной мере перекрывают необходимую для расчетов область значений экспонентных множителей. Квантово-химические расчеты осуществлены с помощью программы PCGAMESS-FIREFLY [26] и программы оптимизации параметров базисных функций OPTGAMESS [27].

Мерами точности расчета молекулярных свойств выбраны абсолютные и относительные отклонения рассчитанного значения молекулярного свойства от экспериментально найденного. Для соп-

ставления с расчетом использованы экспериментально определенные равновесные межъядерные расстояния [28], энергии ионизации и сродство к электрону [29], энергии атомизации молекулы [28], дипольные моменты [30] и частоты нормальных колебаний [28]. Энергия ионизации молекулы LiH (7.7 эВ [29]) известна с невысокой точностью, по другим данным она равна 7.76 эВ [31], а верхняя граница ее оценивается в 7.91 эВ [32]. Последнее значение оказалось наиболее близким к полученным в настоящей работе.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существуют монотонные зависимости полной энергии молекул, рассчитанных в различных БН, от  $f_c$ . Все они имеют сходный характер – по мере увеличения значения  $f_c$  наблюдается сначала резкое, а затем медленное понижение энергии. Оказалось, что аналогичный характер поведения с изменением  $f_c$  проявляют и меры точности расчета молекулярных свойств в релаксированных, но не стандартных, БН. Причем эти зависимости являются общими для обеих молекул.

Максимальная область допустимой погрешности используемого нами метода при расчете равновесных расстояний, оцененная по результатам расчетов в трехэкспонентном БН с двумя поляризационными функциями в работе [33], составляет ~0.9% и показана на рис. 2 серой заливкой. Использование стандартных параметров использованных нами БН показывает существенный разброс ошибок расчета равновесных расстояний для молекул LiH и HF относительно усредненной линии их зависимости от  $f_c$  (рис. 2а).

Этот результат обусловлен недостаточной приспособленностью базисных функций стандартных БН для их использования в резко отличающихся по характеру электронного распределения молекулах LiH и HF. Действительно, оптимизация экспоненциальных множителей функций базисных наборов в данных молекулах приводит к большей корреляции между величиной ошибки и параметром обеспеченности (рис. 2б). Использование БН с общей группировкой гауссовых функций, без какой-либо дополнительной оптимизации их параметров, дало относительную ошибку расчета не более 0.8%, находящуюся в пределах, показанной на рис. 2б, области погрешности. Однако сравнение результатов расчета между собой показывает, что даже в полученном интервале малых значений относительных ошибок от 0.8 до 0.3% в ряду БН: ANO3, ANO2, ANO1 также прослеживается спадающая зависимость  $\epsilon_r$  с увеличением  $f_c$ .

Энергии ионизации, рассчитанные методом функционала плотности в БН 6-311+G(3df, 2g) для широкого ряда атомов и молекул (изменен-

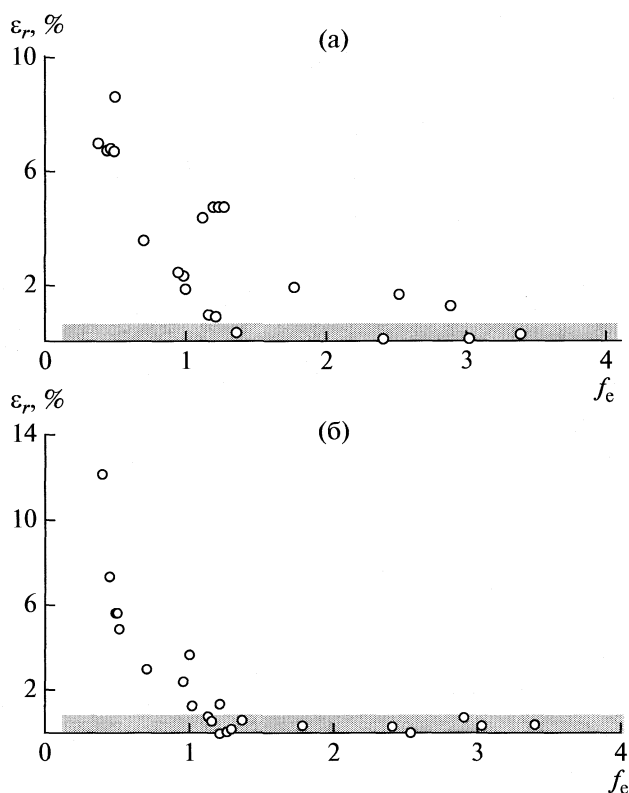
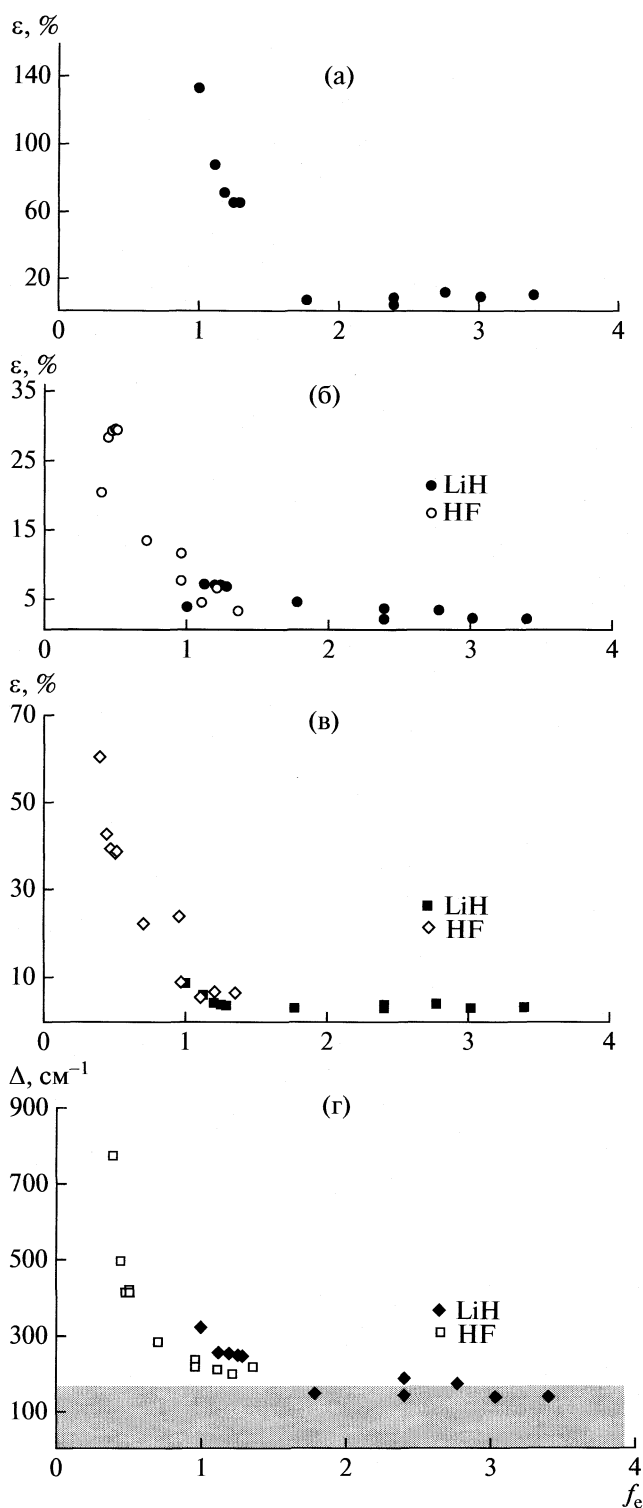


Рис. 2. Относительная ошибка расчета методом UB3LYP равновесного расстояния молекул LiH и HF в зависимости от величины  $f_c$ : а – стандартные БН, б – релаксированные по схеме  $\zeta d$  сегментно сгруппированные БН. Серой заливкой показана область погрешности, определяемая данным функционалом (подробности см. в тексте).

ный G2-набор), находятся в лучшем согласии с экспериментом при использовании гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP из семи изученных функционалов [34]. Рассчитанная энергия ионизации молекулы HF выше ее экспериментального значения на 0.06 эВ при относительной ошибке ~0.37%. Близкая ошибка получена нами при расчетах в более компактном, но релаксированном по схеме  $\zeta d$ , БН 6-311G\*\*. Стандартный БН такого типа приводит к ошибке 1.13%. Ошибки расчета энергии ионизации молекул LiH и HF с релаксированными БН изменяются в широком интервале, монотонно уменьшаясь по мере увеличения значений  $f_c$ .

Возможности различных обменно-корреляционных функционалов при расчетах сродства к электрону для ряда атомов и молекулярных систем рассмотрены в работах [34, 35]. Расчеты с функционалом B3LYP и БН 6-311+G(3df, 2p) сродства к электрону молекулы гидрида лития переоценивают его значение на 0.09 эВ с весьма высокой относительной ошибкой расчета, 26.3%. Наши расчеты с более компактным стандартным БН 6-31G\*\* дали ошибку 13.7%, а с релаксиро-



**Рис. 3.** Относительная ошибка расчета методом UB3LYP свойств молекул LiH и HF в зависимости от величины  $f_c$  в релаксированных по схеме  $\zeta$  сегментно группированных БН: а – сродство к электрону, б – энергия атомизации, в – дипольный момент, г – частота нормальных колебаний (абсолютная ошибка). Серой заливкой показана область погрешности, определяемая данным функционалом (см. текст).

ванным по схеме  $\zeta$  БН – всего 8.4%. Этот результат указывает не только на общеизвестные требования к расчету сродства к электрону, заключающиеся в учете электронной корреляции и включения диффузных функций, но и на необходимость тщательной параметризации БН. Спадающая зависимость ошибки рассчитанного сродства к электрону молекулы LiH от принятой меры широты БН представлена на рис. 3а.

Использование экспериментальных энергий атомизации, представленных в работе [31], позволило получить плавно спадающую зависимость относительной ошибки ее расчета с ростом  $f_c$ , одновременно включающую все использованные релаксированные сегментно сгруппированные БН (рис. 3б), а также стандартные БН с общей группировкой для обеих молекул.

Дипольный момент молекулы фтороводорода, рассчитанный методом V3LYP/aug-cc-pV5z, составил 1.8082 Д [36] с относительной ошибкой 0.97%. В более компактных БН ошибка расчета дипольного момента изменяется в широких пределах. Она сильно зависит от параметризации и состава базисного набора. Тем не менее, на общей зависимости, построенной для различных БН, наблюдается уменьшение ошибки расчета дипольного момента с увеличением значения  $f_c$  (рис. 3в). Использование данных для БН с общей группировкой закономерно продолжает вправо наблюдаемую зависимость.

В целом метод V3LYP/6-31G\* дает оценки частот нормальных колебаний 122 молекул лучше, чем приближение MP2 [37]. В отличие от рассмотренных выше свойств относительные ошибки наших расчетов частоты нормальных колебаний не укладываются на общую зависимость для обеих молекул от значений  $f_c$ . Однако, абсолютное отклонение рассчитанной частоты колебаний от экспериментальной демонстрирует общую монотонную зависимость от значения  $f_c$  (рис. 3г). В пределе увеличения  $f_c$  рассчитанная погрешность не выходит за пределы допустимой погрешности (заливка на рис. 3г) расчета частоты колебаний молекулы HF, полученной на основании корректирующего множителя, найденного в работе [37]. Использование данных для БН с общей группировкой закономерно продолжает вправо наблюдаемую ниспадающую зависимость.

В целом представленные выше результаты говорят о принципиальной необходимости оптимизации параметров базисных функций для конкретных атомных и молекулярных систем прежде, чем ожидать увеличения точности расчета свойств с расширением БН.

Аналогичного вида зависимости ошибки расчета всех рассмотренных молекулярных свойств от предложенной меры широты БН получаются и при использовании для расчета величины  $f_c$  толь-

**Таблица 3.** Базисный набор (1/1-обеспеченный) для атомов и некоторых ионов химических элементов первых трех периодов периодической системы

$N, N_e$	Атом, ион	БН	$N, N_e$	Атом, ион	БН	$N, N_e$	Атом, ион	БН
1	H, He <sup>+</sup>	1s	7	N, C <sup>-</sup> , O <sup>+</sup>	4s1p	13	Al, Mg <sup>-</sup> , Si <sup>+</sup>	4s3p
2	He, H <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	2s	8	O, N <sup>-</sup> , F <sup>+</sup>	2s2p	14	Si, Al <sup>-</sup> , P <sup>+</sup>	5s3p
3	Li, He <sup>-</sup> , Be <sup>+</sup>	3s	9	F, O <sup>-</sup> , Ne <sup>+</sup>	3s2p	15	P, Si <sup>-</sup> , S <sup>+</sup>	6s3p
4	Be, Li <sup>-</sup> , B <sup>+</sup>	4s	10	Ne, F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	4s2p	16	S, P <sup>-</sup> , Cl <sup>+</sup>	4s4p
5	B, Be <sup>-</sup> , C <sup>+</sup>	2s1p	11	Na, Mg <sup>+</sup>	5s2p	17	Cl, S <sup>-</sup> , Ar <sup>+</sup>	5s4p
6	C, B <sup>-</sup> , N <sup>+</sup>	3s1p	12	Mg, Na <sup>-</sup> , Al <sup>+</sup>	6s2p	18	Ar, Cl <sup>-</sup>	6s4p

ко базисных функций валентных оболочек и числа валентных электронов молекул LiH и HF для всех сегментно сгруппированных БН. При этом величины  $f_e$ , рассчитанные в полноэлектронном и валентном приближениях, прямо пропорциональны друг другу с мерой достоверности 0.97. Поэтому для окончательного выяснения возможности использования описанного выше подхода для анализа результатов квантово-химических расчетов в валентном приближении следует рассмотреть и другие ряды молекул.

Наличие общих (для различных БН и двух молекул одновременно) зависимостей, отражающих увеличение точности расчета молекулярного свойства с увеличением  $f_e$ , свидетельствует о возможности использования обеспеченности электрона базисными функциями как меры широты базисного набора. Использование данной меры широты БН указывает на возможность принципиально нового построения сбалансированных базисных наборов.

Действительно, из вышесказанного следует, что необходимы БН, которые бы имели одинаковые значения параметра обеспеченности, а это значит, что их количественный и, возможно, качественный состав должны изменяться от атома к атому, от атома к молекуле и т.д. — от одной системы к другой. Сбалансированные в этом смысле БН для атомов можно получить, если отказаться от фиксированного состава функций и подбирать их так, чтобы обеспечить одинаковое, по возможности, значение параметра обеспеченности. Например, БН всех атомов могут включать такое количество функций, чтобы по параметру обеспеченности они были равны БН атома водорода. Простейший такой базисный набор приведен в табл. 3. Он назван 1/1-обеспеченным базисным набором, так как в нем на каждый электрон в атоме или ионе приходится по одной базисной функции. Очевидно, для изоэлектронных атомов и ионов составы БН, с электронами, эквивалентно обеспеченными базисными функциями, совпадают.

Соответствующий БН гауссовых функций наиболее просто получить из данного БН, если для всех базисных функций использовать одинаково-

ую степень группировки  $k$ . Тогда, в силу выражения (7) значения ОЭФ в табл. 3 изменятся на множитель:

$$1 - 1/(1 + k).$$

Предложенная мера широты БН частично количественным образом учитывает и гибкость БН, так как включение в БН функций с большим значением орбитального квантового числа  $l$  одновременно в большей мере увеличивает (на величину  $(2l + 1)$ ) значение величины  $f_e$ . Однако в целом количественный учет гибкости БН нуждается в специальном рассмотрении.

В заключение отметим, что предложенная характеристика базисного набора, успешно работающая в рассмотренных случаях малоатомных молекул, в многоатомных молекулярных системах может оказаться менее эффективной. Это обусловлено возможностью влияния углового момента и диффузности функций, центрированных в других точках пространства, на распределение электронной плотности в окрестности рассматриваемого атома молекулы. Это также нуждается в изучении при обсуждении роли ОЭФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-96703).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3428.
2. Davidson E.R., Feller D. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 681.
3. Орлов Ю.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Башкирского ун-та. 2008. Т. 13. С. 758.
4. Kari R.E., Mezey P.G., Csizmadia I.G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 581.
5. Wilson S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1986. V. 135. P. 135.
6. Palke W.E. // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 71. P. 401.
7. Rosas-Garcia V.M., Crawford T.D. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 2491.
8. King F.W., Dalke B.D. // Ibid. 1983. V.78. P. 3143.
9. Fraga S., Birss F.W. // Theor. Chim. Acta (Berlin). 1966. V. 5. P. 398.

10. *Simas A.M., Thakker A.J., Smith V.H., Jr* // Int. J. Quantum Chem. 1982. V. 21. P. 419.
11. *Simas A.M., Thakker A.J., Smith V.H., Jr* // Ibid. 1983. V. 24. P. 527.
12. *Poirier R.A., Daudel R., Kari R.E., Csizmadia I.G.* // Int. J. Quantum Chem. 1984. V. 25. P. 411.
13. *Sordo J.A., Pueyo L.* // Ibid. 1985. V. 28. P. 687.
14. *Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 57. P. 2657.
15. *Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 939.
16. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
17. *Hariharan P.C., Pople J.A.* // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
18. *Gordon M.S.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 76. P. 163.
19. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
20. *Widmark P.-O., Malmqvist P.-A., Roos B.O.* // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. P. 291.
21. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
22. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Пер. с англ. Под ред. С.В. Вонсовского и А.К. Чиркова. М.: Мир, 1978. 662 с.
23. *Гилл Ф., Мюррей У., Райм М.* Практическая оптимизация / Пер. с англ. под ред. А.А. Петрова. М.: Мир, 1985. 509 с.
24. *Nelder J.A., Mead R.* // Computer Journal. 1965. № 7. P. 308.
25. *Розенброк Х., Стори С.* Вычислительные методы для инженеров-химиков / Пер. с англ. Б.М. Авдеева, Ю.В. Ковачича, В.Н. Левитского. М.: Мир, 1968. 443 с.
26. *Granovsky A.A.* PC GAMESS/Firefly version 7.1 .E. (<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>).
27. *Белоусов В.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Новомосковск. 2006.
28. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* / Под ред. К.С. Краснова. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1979. 448 с.
29. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. N.Y.: McGraw-Hill, INC. 1999.
30. *McClellan A.L.* Tables of Experimental Dipole Moments. San Francisco: Freeman, 1963.
31. *Merkle R., Savin A., Preuss K.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 194. P. 32.
32. *Browne J.C.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 3495.
33. *Swart M., Snijders J.G.* // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 110. P. 34.
34. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 42.
35. *Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer III H.F.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231.
36. *De Proft F., Tielens F., Geerlings P.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2000. V. 506. P. 1.
37. *Wong M.W.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 256. P. 391.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 535.373.2

ОСОБЕННОСТИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ  
В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2010 г. А. К. Аймуханов, Н. Х. Ибраев, Е. В. Селиверстова

Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова

E-mail: nibraev@ksu.kz, a\_k\_aitbek@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2009 г.

Исследовано влияние температуры на эффективность переноса триплетной энергии между разнородными молекулами, включенными в молекулярные слои по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Установлено, что эффективность переноса триплетной энергии от ЛБ-пленки донора к ЛБ-пленке акцептора определяется неоднородным уширением триплетных уровней донора энергии.

Триплет-триплетный ( $T-T$ ) перенос энергии — одна из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния и всегда привлекает внимание исследователей [1, 2]. Из обменно-резонансной природы  $T-T$ -переноса энергии следует, что эффективность передачи энергии должна зависеть от расстояния и взаимной ориентации донора и акцептора энергии.

Для экспериментального изучения влияния ориентационного и дистанционного факторов на эффективность межмолекулярного переноса энергии можно использовать технологию Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [3], которая позволяет формировать донорно-акцепторные системы, когда расстояние между молекулами и их взаимная ориентация прогнозируемы. В [4] было показано, что в гетерогенных ЛБ-пленках при фотовозбуждении в полосе поглощения ароматических молекул наблюдается сенсibilизованная замедленная флуоресценция молекул красителей. Установлено, что триплетный экситон, мигрируя по триплетным уровням донора, достигает поверхности пленки и передает энергию молекулам красителя. Аннигиляция сенсibilизованно заселенных триплетных молекул красителя приводит к появлению магниточувствительной замедленной флуоресценции.

Как известно [5–8], в конденсированных неупорядоченных средах (стекла, полимеры, спирты и т.д.) наблюдается неоднородное уширение энергетических уровней примесных центров свечения, что связано со структурной неоднородностью их локального окружения. Вследствие этого наблюдается зависимость эффективности миграции энергии возбуждения от температуры среды. В ЛБ-пленках скорость миграции триплетных экситонов также зависит от температуры вследствие неоднородного уширения энергетических уровней, вызванного локальной неоднородностью структуры пленок [9, 10]. Можно ожидать, что

эффективность передачи энергии между разнородными центрами будет определяться скоростью миграции экситонов. В этой связи были проведены исследования влияния температуры на эффективность переноса триплетной энергии между разнородными молекулами, включенными в молекулярные слои по технологии ЛБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве донора энергии были выбраны триплетные молекулы 1,2-бензантрацена (1,2-БА), а акцептором служили молекулы гептадецилового эфира родамина С (ГЭРС). Выбор данного красителя в качестве акцептора обусловлен тем, что его квантовый выход в триплетное состояние практически равен нулю при прямом фотовозбуждении, что исключает прямое заселение его триплетных уровней.

Исследуемые образцы готовили следующим образом. На поверхность подложки из нелюминесцирующего кварца в соотношении 3:1 наносили смешанную ЛБ-пленку из амфифильного полиамфолита (poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid (PDOAM)) и 1,2-БА. Затем на пленку 1,2-БА наносили смешанную ЛБ-пленку ГЭРС и PDOAM при разных концентрациях красителя. Поверхностное натяжение воды составляло 72.8 мН/м при pH 5.6 и температуре 20°C. Использовали бидистиллированную деионизованную воду. Контроль за чистотой водной поверхности осуществляли методом слежения во времени поверхностного давления. Краситель и PDOAM растворяли раздельно в хлороформе, смешивали в необходимых молярных соотношениях, а затем смесь наносили на водную поверхность. Перенос монослоев на подложку по Y-типу осуществляли при давлении 28 мН/м для красителя и 30 мН/м для 1,2-БА, скорости погружения пластинки 0.02 мм/с. Число монослоев в ЛБ-

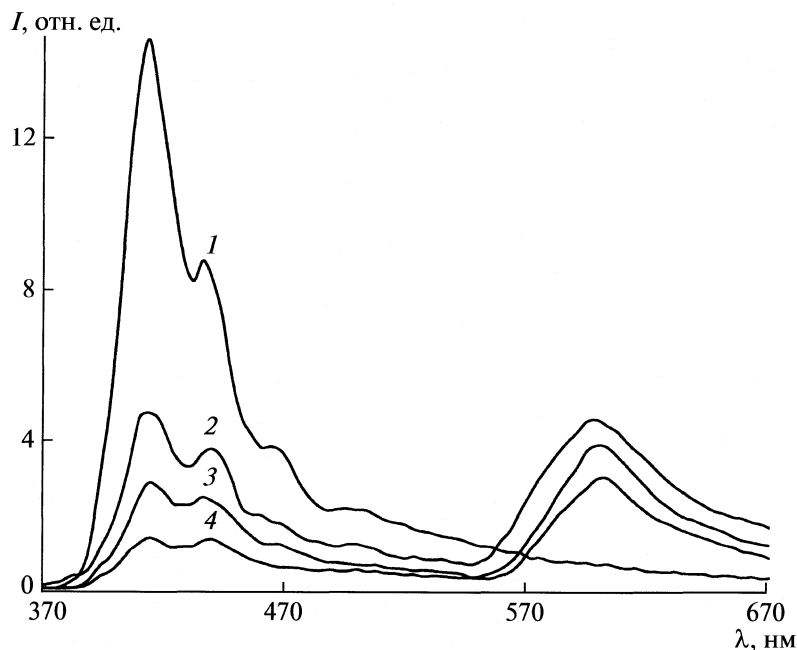


Рис. 1. Спектр длительного свечения ЛБ-пленки 1,2-БА при различных концентрациях ГЭРС: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50 мол. %.

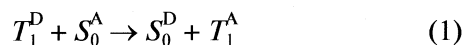
пленках составляло 10. В работах [11, 12] показано, что смешанные ЛБ-пленки на основе PDOAM и красителей обладают рядом преимуществ. Прежде всего, это связано с их термической и механической стабильностью, хорошими люминесцентными свойствами.

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводили на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Регистрирующую часть системы составляет фотоэлектронный умножитель H7421 и счетная плата M8784 (Hamamatsu). Образцы помещали в вакуумируемый оптический криостат для проведения исследований в широком диапазоне температур. Фотовозбуждение осуществляли излучением азотного лазера (длина волны излучения  $\lambda = 337.2$  нм, энергия в импульсе  $E = 3$  мДж, длительность импульса  $\tau = 10$  нс). Для устранения сигнала обычной флуоресценции использовали систему механического вращающегося обтюратора, который закрывает щель монохроматора регистрации в момент действия лазерного импульса. Время начала измерения от момента прихода лазерного импульса составляло 1 мкс. Для получения сигналов удовлетворительного уровня производили не менее 2000 накоплений. Управление установкой, накопление сигналов и их дальнейшая обработка осуществлялась компьютером.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства триплетных состояний 1,2-БА в ЛБ пленках были изучены в работах [13, 14], а ГЭРС

в [11]. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок 1,2-БА и ГЭРС имеют очень слабую степень перекрытия, что исключает возможность синглет-синглетного переноса энергии от 1,2-БА к молекулам красителя. При импульсном возбуждении образца излучением азотного лазера ( $\lambda = 337.2$  нм) в молекулярном слое 1,2-БА будут генерироваться триплетные экситоны. Мигрирующие экситоны могут достичь поверхности пленки и столкнуться с молекулой ГЭРС, встроенной в структуру ЛБ-пленки. В результате реакции  $T-T$ -переноса энергии:



в ЛБ-пленке будут генерированы триплетные молекулы красителя.

На рис. 1 показаны спектры длительной люминесценции гетероструктуры 1,2-БА-ГЭРС. Возбуждение осуществлялось в полосе поглощения донора энергии. Чтобы исключить процессы тушения неконтролируемыми примесями и дефектами, спектры измерялись при температуре образца  $T = 90$  К. Спектр состоит из полосы аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) мономеров ( $\lambda_{\max} = 420, 440$  нм) 1,2-БА [14] и полосы свечения на  $\lambda_{\max} = 595$  нм, спектрально совпадающей с полосой флуоресценции ГЭРС [11]. Увеличение концентрации акцептора ( $c_A$ ) в монослое приводит к тушению свечения донора энергии.

На рис. 2 приведены кривые затухания свечения 1,2-БА при разных концентрациях ГЭРС в ЛБ-пленке. Видно, что увеличение числа молекул

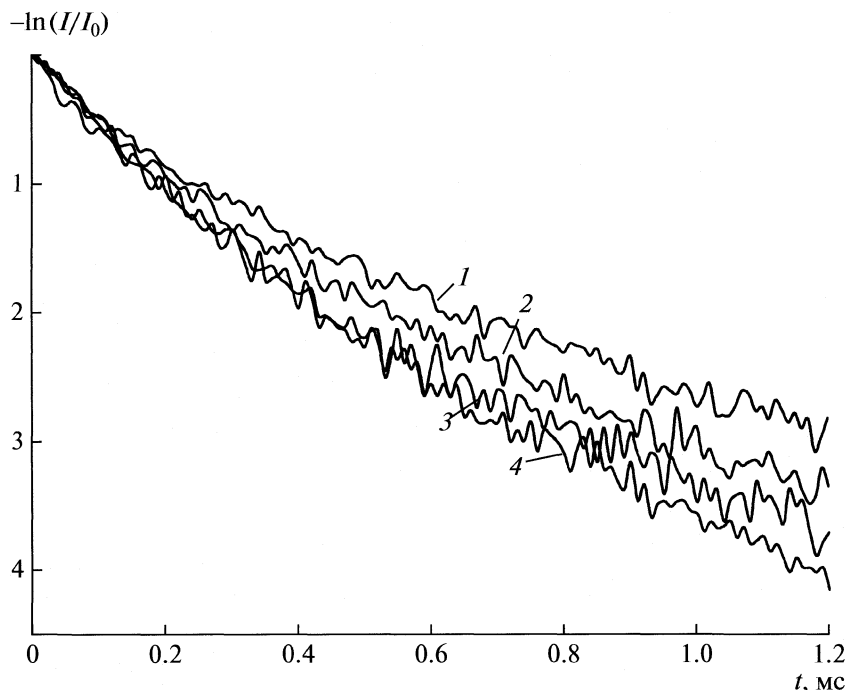


Рис. 2. Кинетика затухания АЗФ ЛБ-пленки 1,2-БА при различных концентрациях ГЭРС: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50 мол. %.

акцептора в монослое приводит к сокращению длительности свечения донора энергии. Длительность свечения  $\tau$ , вычисленная по экспоненциальной части кинетики, изменяется от 2 до 1.4 мс при изменении концентрации ГЭРС от 10 до 50 мол. %.

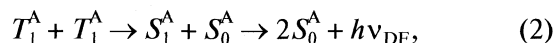
В работах [13, 14] было показано, что кинетика затухания АЗФ ЛБ-пленок ароматических молекул описывается комбинацией степенной и экспоненциальной функций. В таблице приведены параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии при изменении концентрации акцептора.

Как указывалось выше, у ГЭРС интеркомбинационный переход из синглетного возбужденного  $S_1$ -состояния в триплетное состояние  $T_1$  запрещен. При прямом фотовозбуждении ЛБ-пленок красителя в длинноволновой полосе поглощения излучением второй гармоники неодимового лазера ( $\lambda_{\text{ген}} = 532$  нм) заселение триплетного состояния не осуществлялось, о чем свидетельствовало отсутствие какого-либо длительного свечения в зеленой и красной областях спектра. Поэтому появление свечения, спектр которого совпадает со спектром быстрой флуоресценции красителя, указывает на заселение триплетных уровней ГЭРС в результате безызлучательного  $T-T$ -переноса энергии от молекул 1,2-БА к молекулам ГЭРС.

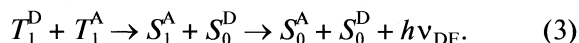
Так как у исследуемого красителя вероятность интеркомбинационного перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  низка, то в отсутствие внешних тяжелых атомов тер-

мостимулированная замедленная флуоресценция практически не наблюдается. Низкая температура пленок (90 К) также отрицательно влияет на заселенность колебательных подуровней триплетного состояния. Поскольку спектр наблюдаемой сенсibilизованной люминесценции совпадает с полосой быстрой флуоресценции красителя, то данное свечение следует отнести к АЗФ ГЭРС.

АЗФ может наблюдаться как за счет аннигиляции триплетных экситонов акцептора



так и при гетероаннигиляции триплетных экситонов 1,2-БА и ГЭРС (3):



В случае триплетных пар, составленных из молекул ароматических углеводородов типа 1,2-БА и красителей, как правило, наблюдается свечение молекул красителей [15, 16]. Поэтому ответить

Параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии (1,2-БА) при изменении концентрации ГЭРС ( $c_A$ )

$c_A$ , мол. %	$\tau$ , мс	$n$
0	2.0	0.3
10	1.8	0.4
25	1.6	0.5
50	1.4	0.7

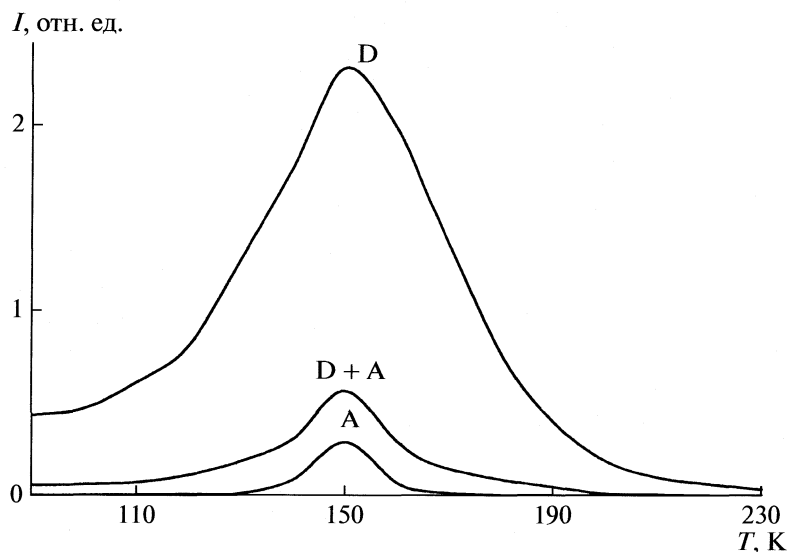


Рис. 3. Температурное тушение интенсивности АЗФ ЛБ-пленки 1,2-БА.

однозначно, какая из реакций (2) или (3) в данном случае является доминирующей представляется затруднительным. В принципе возможно одновременное протекание обеих реакций.

Исследования влияния температуры на перенос энергии проводились в интервале от комнатной до 90 К. Исследования ЛБ-пленок донора показали, что в интервале 230–90 К интенсивность АЗФ имеет ярко выраженный максимум при  $T = 170$  К (рис. 3). Полученная температурная зависимость АЗФ связана с неоднородным уширением триплетных уровней донорных молекул. Максимум интенсивности свечения донора при наличии молекул акцептора наблюдается при той же температуре. При этом тушение донорной люминесценции неодинаково во всем температурном интервале. Наиболее сильное падение интенсивности АЗФ донора приходится на область 160–170 К. При 170 К интенсивность свечения донора падает в 12 раз. При более низких и более высоких температурах тушение происходит в меньшей степени. Максимум интенсивности сенсibilизованного свечения родамина С также приходится на область температур 160–170 К.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о протекании межслойного Т–Т-переноса энергии от молекул 1,2-БА к молекулам ГЭРС, находящихся в разных слоях. Наблюдаемая сенсibilизованная длительная люминесценция акцептора возникает в результате аннигиляции триплетных возбуждений красителей. Эффективность переноса триплетной энергии от ЛБ-пленки донора к ЛБ-пленке акцептора определяется неоднородным уширением триплетных уровней донора энергии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. // Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. С. 311.
2. Жевандров Н.Д. // Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 168.
3. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
4. Ибраев Н.Х. // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 7. С. 60.
5. Ермолаев В.Л. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. № 3. С. 548.
6. Ермолаев В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 1. С. 10.
7. Richert R., Bassler H. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 6. P. 3567.
8. Vagnich S.A. // Chem. Phys. 1997. V. 214. P. 351.
9. Ибраев Н.Х. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 2. С. 258.
10. Ibrayev N.Kh., Makhanov K.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. V. 384. P. 25.
11. Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Чернова К.В., Кудайбергенов С.Е. // Докл. НАН РК. 2006. № 1. С. 17.
12. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E. et al. // Thin Solid Films. 2008. № 516. P. 2109.
13. Ibrayev N.Kh., Latonin V.A. // J. Luminescence. 2000. V. 87–89. P. 760.
14. Ибраев Н.Х., Латонин В.А. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 4. С. 736.
15. Кеце Г.А., Левшин Л.В., Соколова Л.К. // Оптика и спектр. 1979. Т. 47. № 5. С. 893.
16. Ибраев Н.Х., Кеце Г.А., Левшин Л.В., Сойников Ю.А. // Журн. прикл. спектр. 1988. Т. 48. № 3. С. 453.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.2, 539.216.2

МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ Al НА ПОВЕРХНОСТИ Cu(111):  
АТОМНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2010 г. Г. Г. Русина\*, С. Д. Борисова\*, Е. В. Чулков\*\*·\*\*\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики прочности и материаловедения, Томск  
\*\*Donostia International Physics Center, Paseo de Manuel Lardizabal 4, 20018 San Sebastian/Donostia,  
Bascque Country, Spain

\*\*\*Departamento de Fisica de Materiales and Centro Mixto CSIC- PV/EHU, Facultad de Ciencias Quimicas,  
Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, 20018 San Sebastian/Donostia, Bascque Country, Spain  
E-mail: rusina@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 22.10.2009 г.

С использованием потенциалов межатомных взаимодействий, полученных в приближении сильной связи, исследованы релаксация и колебательные свойства как кластеров Al, так и поверхности (111) медной подложки. Показано, что присутствие малых кластеров алюминия приводит к модификации колебательных состояний подложки, сдвигу частоты рэлеевской моды, а также к возбуждению новых Z-поляризованных мод. Установлено, что в фононном спектре появляются гибридные моды, локализованные на адатомах кластера и ближайших к нему атомах подложки. Наличие локализованных дипольно-активных мод кластера и их сильная гибридизация с колебаниями подложки свидетельствует о десорбционной устойчивости трех- и семиатомного кластеров.

Адсорбция металлических кластеров на металлические подложки в последние годы вызывает значительный интерес. Достаточно подробно исследованы кластеры переходных металлов на медной подложке, главным образом из-за их уникальных магнитных свойств [1–3]. Однако не меньший интерес вызывает возможность формирования на поверхности меди кластеров металлов, модифицирующих ее механические свойства. Одним из таких металлов является Al, который при концентрациях до 10 ат. %, формирует с Cu упорядоченные твердые растворы.

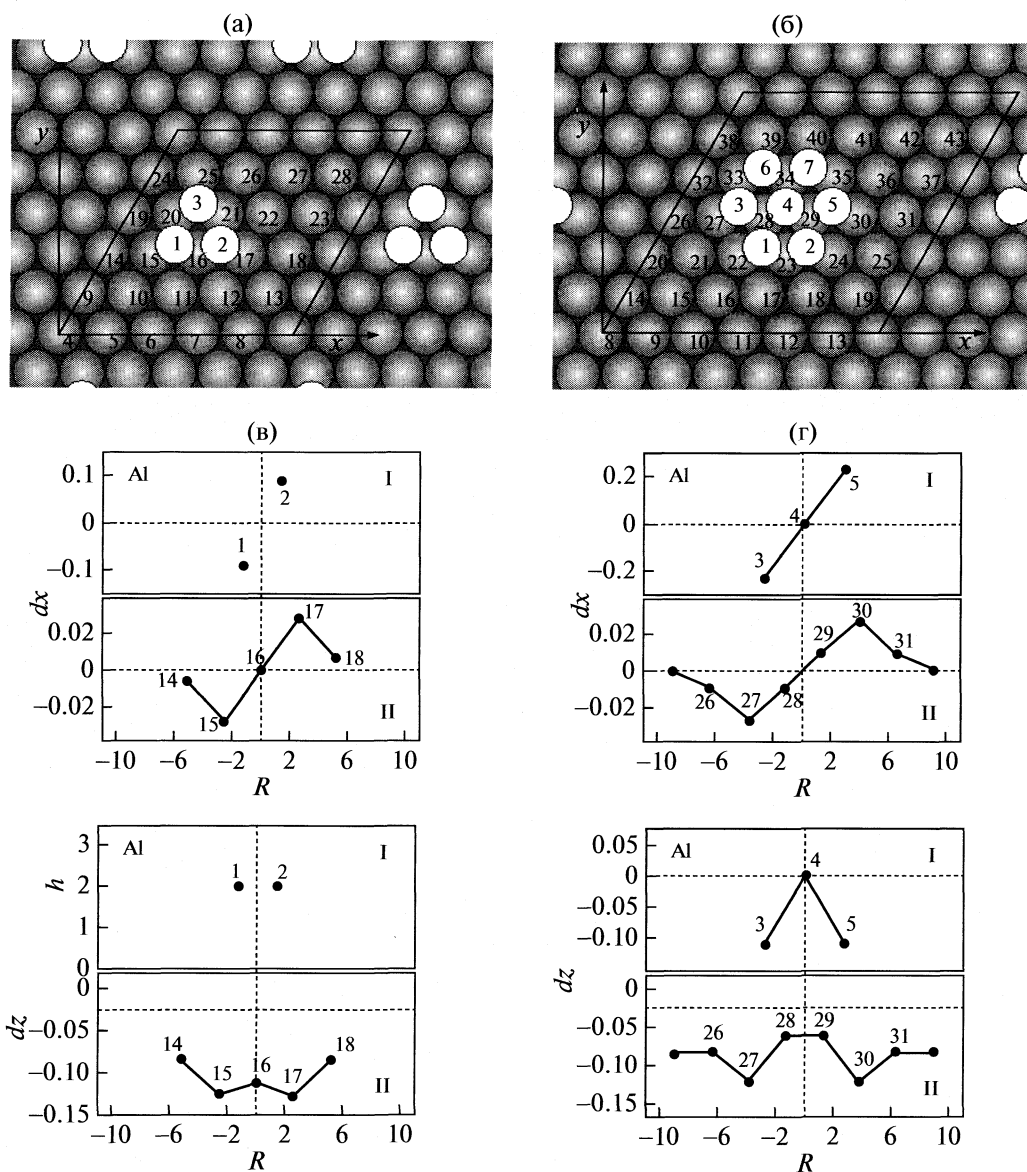
Известно, что металлы, не перемешивающиеся в объеме, на начальном этапе осаждения формируют поверхностный сплав стехиометрического состава (50 : 50). Такие поверхностные сплавы наблюдались на начальных этапах эпитаксиального роста пленок Al на поверхностях (111) Ni, Ag, Pt [4, 5]. Особенностью этих систем является обнаруженная полярность связи и наличие дипольно-активных колебаний, которые характерны для адсорбции щелочных металлов [6].

Поскольку медь и никель обладают очень близкими энергетическими и структурными параметрами, то можно ожидать, что Al и на поверхности Cu будет формировать полярную связь и возбуждать дипольно-активные колебания. Низкое значение поверхностной энергии алюминия ( $89.7 \times 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>) по сравнению с поверхностной энергией меди ( $165.1 \times 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>) также свидетельствует о том, что алюминий при малых

концентрациях и низких температурах будет удерживаться в поверхностном слое меди [7]. Кроме того, система Al/Cu является привлекательной с точки зрения соотношения масс и структурного несоответствия. Почти двукратная разница в массах приводит к формированию выраженной энергетической щели, а структурное несоответствие приводит к значительным релаксационным эффектам на поверхности меди.

Рассмотренные факторы позволяют полагать, что на поверхности меди возможно существование устойчивых кластеров алюминия, которые могут значительно влиять на свойства подложки. Это интересно и с точки зрения модификации (при адсорбции) уникальных физических свойств свободных кластеров алюминия для которых показано, что они могут приобретать свойства других химических элементов [8, 9]. При адсорбции кластеров важным является учет миграционных и десорбционных характеристик адатомов, которые определяются их динамикой. Эти характеристики были экспериментально и теоретически определены лишь для малых кластеров Co на Cu(111) [10, 11].

В настоящей работе рассмотрены кластеры Al<sub>n</sub> ( $n = 3, 7$ ) на поверхности Cu(111) для которых проведены расчеты и сравнительный анализ релаксации поверхности меди (111) и плотности колебательных состояний в присутствии изолированных трех и семиатомных кластеров алюминия. Равновесное положение поверхностных слоев



**Рис. 1.** Исходная геометрия поверхности Cu(111) с адкластером и элементарная ячейка для трех- (а) и семиатомного (б) кластера. Светлыми кружками указаны адатомы кластера, цифрами – поверхностные атомы меди, входящие в элементарную ячейку. Геометрические профили атомов латеральных и вертикальных ([110] и [001]) смещений атомов подложки, расположенных под трех- (в) и семиатомным (г) кластером; I – кластер, II – поверхность.

(релаксированная геометрия) находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. В начале процесса моделирования атомы подложки и кластера находятся в узлах поверхности (111) идеальной ГЦК-решетки.

Расчет локальной плотности колебательных состояний проводился с использованием модели тонкой пленки. Толщина пленки состояла из 31 атомного слоя Cu(111). На рис. 1 (а, б) приведена исходная геометрия поверхности Cu(111) с ГЦК-положениями адсорбции атомов трех- (а) и семиатомных (б) кластеров и соответствующие элементарные ячейки. Релаксационные смещения

атомов показаны на рис. 1 (в, г) Поверхностные атомы подложки и атомы кластера, входящие в элементарную ячейку пронумерованы цифрами.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных характеристик малых кластеров кобальта проводился с использованием потенциалов межатомного взаимодействия полученных в методе сильной связи ТВА (tight-binding approximation) [3]. Подробное описание приложения этого метода к расчету колебательных характеристик представлено в нашей работе [10].

В данном методе общая энергия системы представлена как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов)  $E_B$ , и энергии отталкивания  $E_R$  атомов.

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i (E_B^i + E_R^i), \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем атомам системы. Зонная энергия симулируется многочастичными межатомными взаимодействиями вида

$$E_B^i = - \left( \sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

отталкивающий член описывается парным модифицированным потенциалом отталкивания Борна–Майера

$$E_R^i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (A_{\alpha\beta}^1(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1) + A_{\alpha\beta}^0) \times \exp[-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)]. \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4) величина  $r_{i,j}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают различные типы атомов;  $r_0^{\alpha\beta}$  является ближайшим расстоянием в объемном чистом металле ( $\alpha = \beta$ ) и подгонным параметром для случая  $\alpha \neq \beta$ . Свободные параметры  $A_{\alpha\beta}^1$ ,  $A_{\alpha\beta}^0$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$  и  $p_{\alpha\beta}$  подгоняются под экспериментальные значения энергии связи, упругих постоянных и энергии образования вакансий в объемных Al и Cu.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В системе “кластер–подложка” релаксация проявляется в латеральных и вертикальных смещениях атомов кластера и подложки. Наши расчеты показали, что латеральные смещения атомов трехатомного кластера Al на поверхности (111) меди являются симметричными и синфазными: атомы Al смещаются от центра, увеличивая равновесное межатомное расстояние в кластере на 4.74% (относительно расстояния в свободном кластере). При увеличении размера кластера до семи атомов, центральный атом не испытывает латеральных смещений, в то время как шесть краевых сохраняют направление и синфазность смещений, как и в случае трехатомного кластера. Равновесное межатомное расстояние в кластере возрастает на 7.01% (относительно расстояния в свободном кластере). Зависимость от размеров кластера проявляется в равновесных положениях кластера ( $h$ ) до поверхности подложки. Все атомы трехатомного кластера располагаются на одинаковом расстоянии  $h = 1.9836 \text{ \AA}$ . При увеличении размера кластера до 7 атомов, центральный атом (на рис. 16 обозначен цифрой 4) располагается на

большем ( $2.13 \text{ \AA}$ ), чем краевые атомы ( $2.03 \text{ \AA}$ ), расстоянии от подложки и кластер приобретает выпуклую форму.

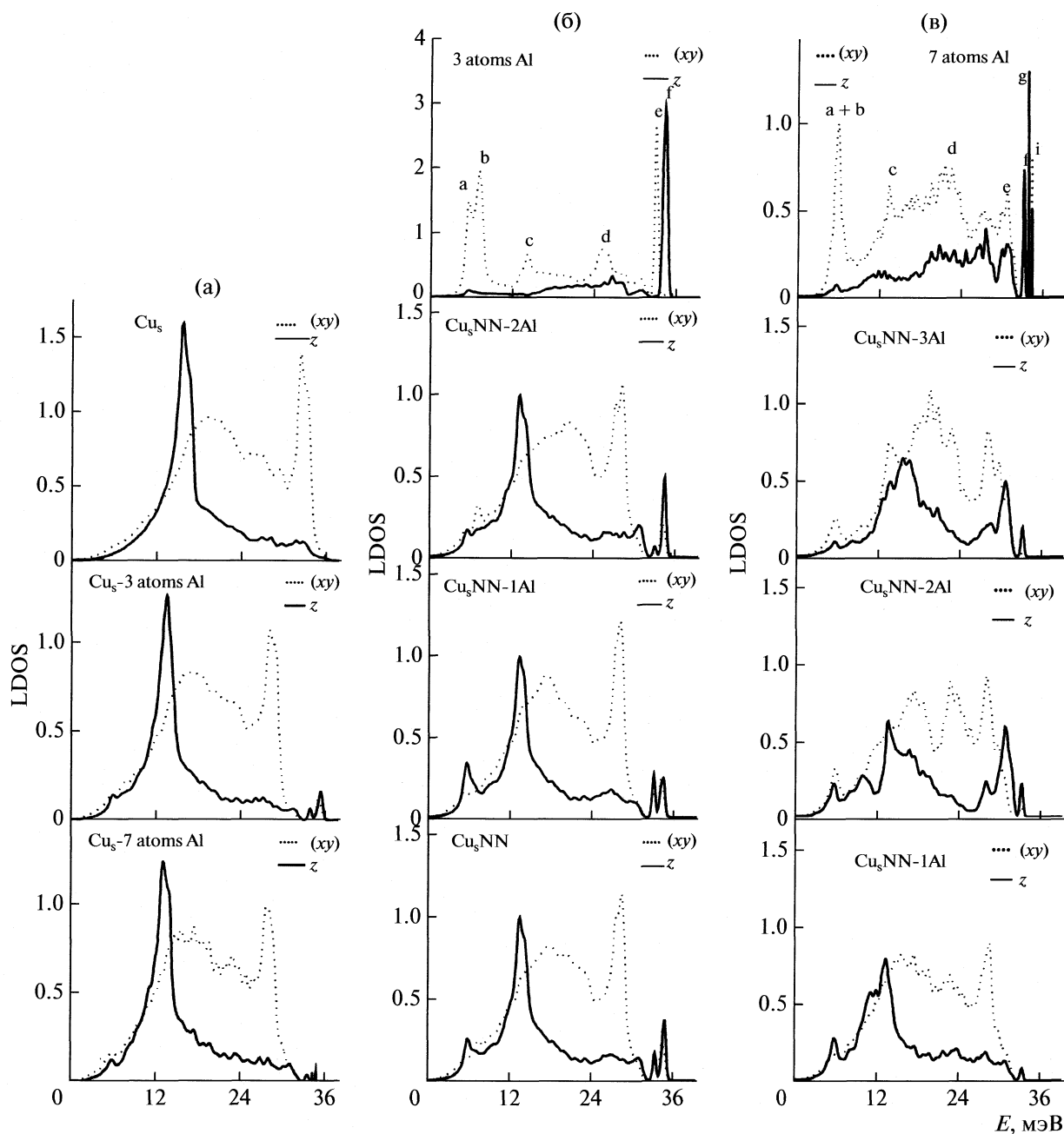
Что касается поверхностных атомов подложки, то их удобно разделить на группы по количеству ближайших атомов кластера. Для трех атомного кластера (рис. 1а) в группу (NN–2) входят атомы подложки, имеющие в ближайших соседях два атома кластера (16, 20, 21); в группу (NN–1) – атомы, соседствующие с одним атомом кластера (15, 17, 25), в группу (NN–0) – ближайшие атомы, не имеющие в соседях атомов кластера.

Для семиатомного кластера (рис. 1б) к первой группе относятся атомы, соседствующие с тремя атомами кластера (NN–3) – (28, 29, 34). Вторую группу составляют атомы, соседствующие с двумя атомами кластера (NN–2) – (23, 33, 35). Третья группа (NN–1) – (22, 24, 27, 30, 39, 40), формируется атомами, соседствующими с одним атомом кластера. И, наконец, четвертая группа ближайших атомов (NN–0), не имеющих соседства с атомами кластера.

На рис. 1(в, г) приведены геометрические профили латеральных и вертикальных смещений ближайших атомов подложки, расположенных вдоль оси  $X$  (направление [110]). В присутствии трехатомного кластера латеральные смещения атомов подложки групп (NN–2) и (NN–1) приводят к увеличению их межатомных расстояний на +0.24% и +2.29%, соответственно. В то же время для атомов подложки группы (NN–0) они сокращаются на –0.62%. При увеличении кластера изменения межатомных расстояний составляют для (NN–3) – +0.71%, (NN–2) – +0.12%, (NN–1) – +0.69%.

Наиболее заметное влияние материал кластера оказывает на вертикальные смещения (со знаком “–” в направлении объема, со знаком “+” вверх от объема) поверхностных атомов подложки. В случае трехатомного кластера наибольшие вертикальные смещения испытывают атомы подложки группы (NN–1). Вертикальная релаксация подложки, определяемая ими, составляет  $\Delta_{12} = -2.08\%$ . Для атомов группы (NN–2)  $\Delta_{12} = -1.18\%$ . Остальные атомы подложки (NN–0) смещаются вверх от объема, что приводит к увеличению межслоевого расстояния на 0.18%.

Увеличение размера кластера Al приводит к заметной модификации вертикальных смещений ближайших атомов подложки. Атомы группы (NN–3) смещаются незначительно вверх от объема и значение их релаксации  $\Delta_{12} = -0.48\%$ , что меньше релаксации чистой поверхности меди ( $\Delta_{12} = -0.89\%$ ). Атомы (NN–1) испытывают максимальное давление и смещаются вглубь объема, в этом случае  $\Delta_{12} = -3.96\%$ , атомы (NN–2) также находятся под давлением кластера и их  $\Delta_{12} = -1.23\%$ .



**Рис. 2.** Локальная плотность состояний (LDOS, отн. ед.): а – для чистой поверхности Cu(111) и с трех-, семиатомным кластером; б – для кластера 3Al и для ближайших поверхностных атомов меди; в – для кластера 7Al и для ближайших поверхностных атомов меди.

Атомы группы (NN–0) смещаются вверх и в этом случае  $\Delta_{12} = -0.57\%$ .

Расчитанные локальные плотности колебательных состояний (LDOS) для поверхности меди и кластеров Al представлены на рис. 2. Значения LDOS приведены раздельно для смещений атомов в Z-направлении (перпендикулярно поверхности), и для (xy)-смещений в плоскости поверхности. Сравнительный анализ LDOS чистой поверхности меди и поверхности меди с трех-

атомным кластером Al (рис. 2а) показывает, что присутствие кластера не приводит к заметным изменениям колебательного спектра меди. Все пики соответствующие колебательным состояниям чистой поверхности меди и их поляризация сохраняются, однако, интенсивность этих пиков уменьшается.

Энергия пика соответствующего рэлееской моде (PM) снижается не более чем на 1%. Для семи атомного кластера происходит более замет-



ный сдвиг РМ в область пониженных значений энергии и составляет 3.7% (с 13.65 до 13.15 мэВ). Дополнительными же являются пики, инициированные колебаниями кластера и которые соответствуют Z-поляризованным состояниям, локализованным на атомах поверхностного и подповерхностного слоя подложки. Эти состояния в низкочастотной области всегда гибридованы с ХУ-состояниями кластера и локализация на атомах подложки для всех рассмотренных случаев не превышает 20%. В высокочастотной области их количество определяется характером взаимодействия с атомами кластера и они хорошо локализованы (~40%).

На рис. 2 (б, в) в верхней панели представлены плотности состояний, локализованных на атомах рассматриваемых кластеров. Для обоих случаев общим является наличие ярко выраженных низкочастотных пиков, соответствующих латеральным смещениям атомов кластера, которые смешиваются с низкочастотными вертикальными смещениями атомов подложки и формируют FT- и FR-моды (frustrated translation and frustrated rotation modes) несостоявшихся трансляций (пик а) и поворотов (пик б). Для трехатомного кластера энергия FT- и FR-мод равна 5.91 и 7.48 мэВ, соответственно. Пики (с) и (d) являются деформационными модами, обусловленными взаимодействием с локализованными вертикальными и продольными смещениями ближайших атомов подложки.

В области высоких энергий имеется два очень сильно локализованных пика (е) и (f). Первый пик (е), соответствует оптическим колебаниям кластера в плоскости поверхности, которые смешиваются с вертикальными колебаниями атомов подложки группы (NN–1). Энергия этого колебания 33.62 мэВ. Второй пик (f) характеризует совместные, строго вертикальные колебания атомов кластера и ближайших атомов подложки, которые формируют дипольно-активную моду. Этот пик складывается из двух состояний (34.61 и 35.03 мэВ), которые определяются неэквивалентностью вертикальных смещений атомов кластера, взаимодействующих с различными группами атомов (NN–2) и (NN–1) подложки.

Наличие дипольно-активной моды свидетельствует о том, что каждый атом Al формирует прочную связь с тремя ближайшими атомами подложки. Такое формирование дипольной связи наблюдается для одиночного атома на поверхности (111) [7, 8]. Увеличение размера кластеров приводит к вырождению FT- и FR-мод, теперь им соответствует пик (а + б). Происходит смещение плотности Z-состояний к верхней границе объемного спектра, в то время как плотность состояний

с продольными смещениями атомов возрастает в низкочастотной области. Анизотропия латеральных и вертикальных смещений центрального и краевых атомов кластера взаимодействующих с различными группами атомов (NN–3), (NN–2) и (NN–1) подложки приводит к многообразию высокочастотных деформационных и антисимметричных колебаний в спектре Al. Эти колебания кластера возбуждают такое же многообразие колебаний подложки и, смешиваясь с ними, формируют вырожденные, сильно гибридованные моды, располагающиеся выше зоны объемных значений подложки. Энергетически попадая в область оптических колебаний кластера, они вырождаются и проявляются тремя сильно локализованными пиками.

Таким образом, релаксация поверхности Cu(111) с адкластером Al приводит к ослаблению латеральных взаимодействий, как в самом кластере, так и в подложке, расположенной под кластером. При увеличении размера кластера, его атомы становятся неэквивалентны по латеральным смещениям, доминирующую роль играют граничные атомы. Такое распределение латеральных смещений приводит к появлению неоднородности и в вертикальных смещениях. Это согласуется с теоретическими и экспериментальными исследованиями, которые показали, что атомные смещения напряженной и ненапряженной поверхности характеризуются различными миграционными барьерами [11, 12].

Анализ плотности колебательных состояний и поляризации мод показал, что кластеры приводят к возбуждению дополнительных Z-поляризованных колебательных мод поверхностных атомов меди. Эти моды всегда смешиваются с колебаниями кластера, формируя низкочастотные FT- и FR-моды и высокочастотные гибридованные моды с сильной поляризованностью связи ориентированной по направлению к подложке и называемые strength modes. Увеличение размера кластера приводит к вырождению FT- и FR-мод, к большей плотности деформационных и дипольно-активных мод. Характер распределения колебательных мод атомов подложки, расположенных под центром семиатомного кластера указывает на их слабое взаимодействие с кластером. Наиболее значительное влияние испытывают атомы подложки близкие к краевым атомам кластера. Влияние размера кластера сказывается на энергии РМ: с увеличением кластера ее сдвиг возрастает с 1% (три атома) до 3.7% (семь атомов).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kief M.T., Egelhoff W.R.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 10785.
2. *Pentcheva R., Scheffler M.* // Ibid. 2000. V. 61. P. 2211.
3. *Ливанов Н.А., Степанюк В.С., Хергерт В. и др.* // ФТТ. 1999. Т. 4. С. 1329.
4. *Mostoller M., Nicklow R.M., Zehner D.M.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 2856.
5. *Neugebauer J., Scheffler M.* // Ibid. 1992. V. 46. P. 16067.
6. *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption.* Amsterdam: Elsevier, 1989.
7. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7983.
8. *Bastug T., Sepp W.D., Fricke B. et al.* // J. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters. 1992. V. 22. P. 641.
9. *Zhang Wei, Zhang Feng-Shou, Zhu Zhi-Yuan* // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. P. 1915.
10. *Borisova S.D., Rusina G.G., Ereemeev S.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 075428.
11. *Liu K., Gao S.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 226102.
12. *Livanov N.A., Stepanyuk V.S., Hergert W. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 2230.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО  
СЛОЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПРОМОТИРОВАННОГО  
КАТИОНАМИ МАРГАНЦА

© 2010 г. Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, Ю. Л. Михлин, А. М. Жижаев, П. Н. Кузнецов

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии и химической технологии, Красноярск  
E-mail: kpn@icct.ru*

Поступила в редакцию 17.11.2009 г.

Установлено влияние на структурные свойства диоксида циркония (фазовый состав, размер кристаллитов) катионов Mn, введенных путем соосаждения гидроксидных предшественников с последующей термической обработкой в интервале температур 350–650°C. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлено, что на поверхности образцов  $MnO_x-ZrO_2$ , прокалённых при 350 и 600°C, локализованы катионы  $Mn^{n+}$  в состоянии окисления  $4 \geq n \geq 2$  при преимущественном состоянии  $n = 3$ .

Большой интерес к оксидным соединениям циркония вызван возможностью получения на их основе материалов для современной техники с различными функциональными свойствами: высокотемпературных электролитов, огнеупорных материалов, а также катализаторов и носителей. Исходными формами при приготовлении таких материалов служат метастабильные модификации диоксида циркония (кубическая и тетрагональная), стабилизированные добавками катионов, в основном  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  [1]. Для приготовления высокотемпературных ионных проводников метастабильные формы получают при температурах 850–1000°C. При синтезе таких систем конечная цель – получение плотных материалов – прямо противоположна той, что ставится при получении катализаторов, для которых необходимо сформировать фазы с развитой пористой структурой и высокой поверхностью. Для придания кислотных свойств на поверхность диоксида циркония наносят анионные группы – сульфатные, вольфраматные [2–4].

При получении метастабильных форм диоксида циркония в дисперсном состоянии наиболее распространён способ, основанный на осаждении высокодисперсного гидроксидного предшественника. Путём его длительного прокаливания при температурах выше 500°C и промотирования поливалентными катионами формируют метастабильную оксидную фазу [3–5]. Эффект стабилизации объясняют тем, что промоторы замедляют скорость роста кристаллитов на стадии наноразмерной фазы, когда тетрагональная и кубическая модификации термодинамически оказываются предпочтительными по сравнению с моноклинной из-за меньшей величины поверхностной энергии [6–8]. Тем не менее, вопросы по состоянию и роли промотирующих

катионов и анионов в метастабильных модификациях диоксида циркония и, в целом, детальная природа факторов, обуславливающих его стабилизацию при низких температурах, остаются предметом активной дискуссии [9–12].

В настоящей работе приведены данные по исследованию влияния катионов марганца на структурные свойства (фазовый состав, текстуру) и состояние поверхностного слоя промотированного диоксида циркония, полученного соосаждением высокодисперсных гидроксидных предшественников с последующей термической обработкой до 650°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид циркония, промотированный катионами марганца, синтезировали путём термической обработки совместно осажденных гидроксидов циркония и марганца [13].

Содержание марганца варьировали от 1.5 до 10.0 ат. % в расчете на сумму катионов и контролировали методом рентгеноспектрального анализа на спектрофотометре SRS-303 с помощью интерактивного программного обеспечения “SPECTRA-3000”.

Для получения сульфатированного диоксида циркония проводили пропитку гидроксида раствором серной кислоты с определенной концентрацией. Содержание сульфат-анионов составляло 6.5 мол. %. В статье приняты следующие обозначения, например, Z – диоксид циркония, ZMn5 – диоксид циркония, промотированный катионами марганца в количестве 5 ат. % (в расчете на сумму катионов);  $SO_4^{2-}/ZMn5$  – соответствующий сульфатированный образец.

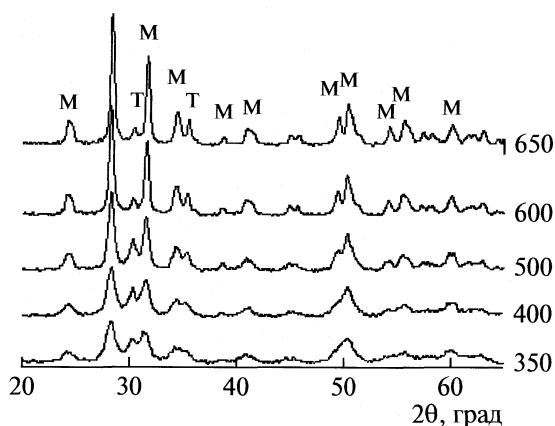


Рис. 1. Рентнограммы образцов  $ZrO_2$ , полученных прокаливанием гидроксида циркония при различных температурах ( $^{\circ}C$ ).

Термическую обработку высушенных образцов проводили в кварцевом реакторе на воздухе в интервале температур 350–650 $^{\circ}C$  в течение 3 ч.

Линии рентгеновской дифракции регистрировали на дифрактометре ДРОН-3, излучение  $CuK_{\alpha}$ , время накопления импульсов 1 с, шаг сканирования 0.02 град. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) оценивали по уширению линий на рентнограммах по методу Дебая–Шеррера.

Рентгенофотоэлектронные спектры снимали на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), укомплектованным энергоанализатором электронов RHOIBOS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении излучением  $AlK_{\alpha}$  рентгеновской трубки.

Удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции азота. Из данных по удельной поверхности рассчитывали размер частиц, исходя из их сферической формы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллизация непромотированного  $ZrO_2$ , по данным рентгеновской дифракции, начинается при температуре около 350 $^{\circ}C$  с образования моноклинной (М) и тетрагональной (Т) модификаций (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры до 650 $^{\circ}C$  тетрагональный  $ZrO_2$  претерпевает фазовый переход в стабильную моноклинную форму (рис. 1).

При прокаливании гидроксида, промотированного катионами Мп в количестве 1.5 ат. %, при температуре 350 $^{\circ}C$  также образуются обе модификации диоксида циркония – моноклинная и тетрагональная (рис. 2). При более высокой концентрации марганца 5–10 ат. % кристаллизация оксидных фаз при 350 $^{\circ}C$  не происходит, на дифрактограммах наблюдается лишь широкий неразрешенный рефлекс в области  $2\theta = 25–30$  град.

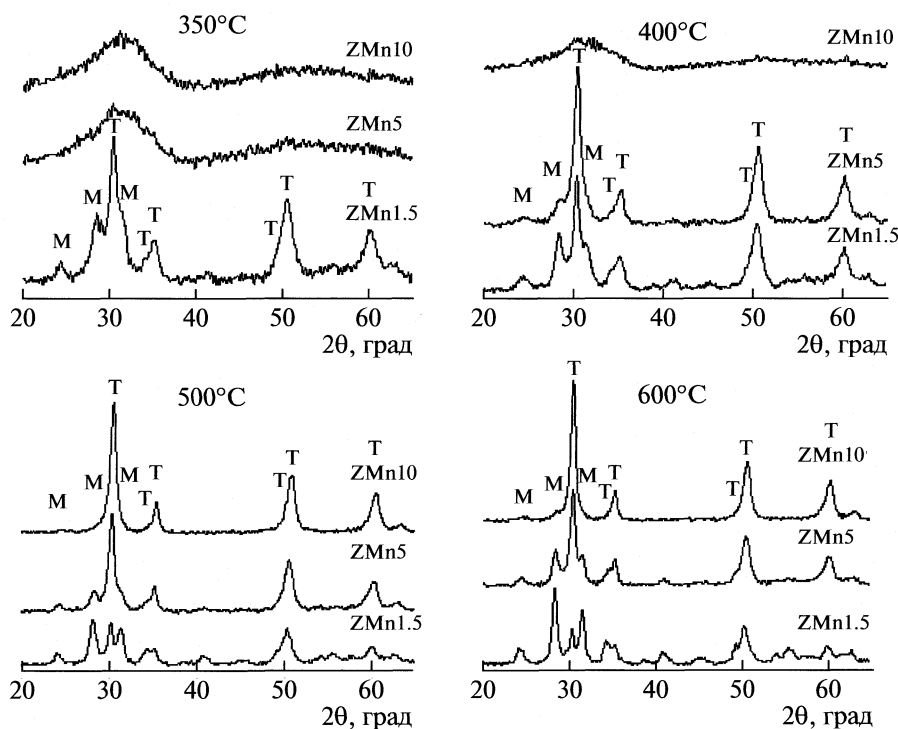


Рис. 2. Рентнограммы образцов  $ZrO_2$ , промотированных катионами Мп в количестве 1.5–10 ат. %. Температура прокаливания 350–650 $^{\circ}C$ .

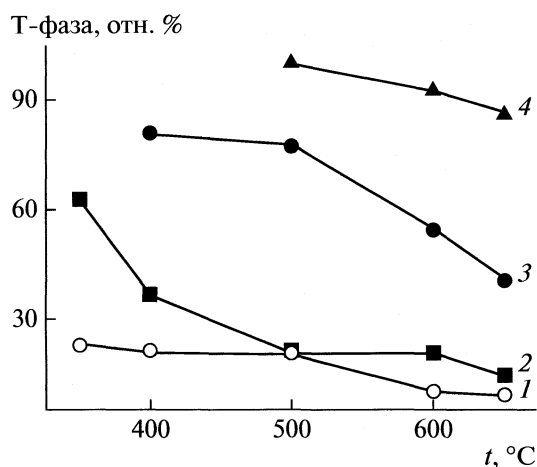


Рис. 3. Содержание Т-формы диоксида циркония в зависимости от температуры прокаливания образцов с различным содержанием марганца, ат. %: 1 – 0, 2 – 1.5, 3 – 5, 4 – 10.

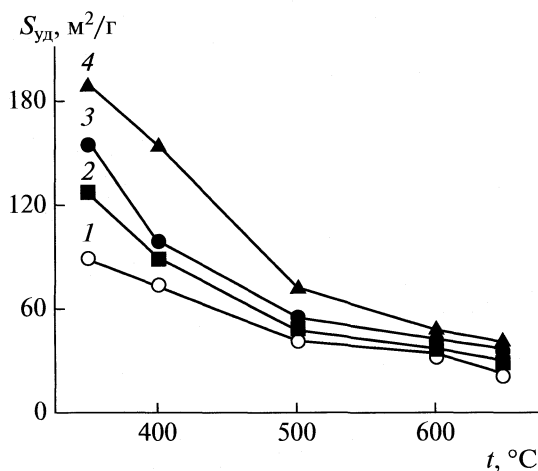


Рис. 4. Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность образцов ZMn, ат. %: 1 – 0, 2 – 1.5, 3 – 5, 4 – 10.

При 400°C рефлексы кристаллических М- и Т-фаз регистрируются для образцов, содержащих 1.5 и 5 ат. % Mn, при большем содержании (10 ат. %), кристаллические фазы отсутствуют. При прокаливании при более высоких температурах в области от 500 до 650°C кристаллические фазы ZrO<sub>2</sub> образуются при всех концентрациях марганца (от 1.5 до 10%) (рис. 2).

Следует отметить, что кристаллическое строение и, соответственно, рентгенограммы тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub> очень сходны с кубической, что при уширенных рефлексах, регистрируемых на дифрактограммах, затрудняет их идентификацию. Возможно, что, наряду с тетрагональной, в промотированных образцах присутствует также некоторое количество кубической модификации.

Результаты количественной обработки дифрактограмм показали, что при одинаковой температуре прокаливания содержание Т-формы ZrO<sub>2</sub> в оксидном продукте увеличивается с ростом концентрации Mn. При равных концентрациях увеличение температуры приводит к уменьшению содержания Т-ZrO<sub>2</sub> (рис. 3).

Размеры кристаллитов обеих форм ZrO<sub>2</sub> близки и увеличиваются с температурой прокаливания (табл. 1). При одинаковой температуре введение катионов марганца и увеличение концентрации приводит к уменьшению размера.

При одинаковом температурном режиме увеличение концентрации катионов Mn приводит к росту удельной поверхности. Наиболее высокую поверхность имеют образцы, полученные при 350 и 400°C. Размеры частиц в этих образцах, рассчитанные из величин удельной поверхности, совпадают с размерами кристаллитов. Повышение температуры приводит к уменьшению удельной по-

верхности (рис. 4). При этом рассчитанный размер частиц превышает размер кристаллитов тем больше, чем выше температура, что, видимо, связано с агломерацией кристаллитов. Увеличение концентрации марганца в определенной степени предотвращает этот процесс.

Нанесение сульфат-анионов как на катион-промотированный, так и на непромотированный гидроксид циркония с последующей термической обработкой при 600°C способствует образованию монофазного диоксида циркония тетрагональной модификации с размером кристаллитов 13 нм.

Сульфатные группы еще более замедляют процесс агломерации частиц, их размеры в образцах SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZMn даже после 600°C близки к размеру кристаллитов, удельная поверхность достигает 80–100 м<sup>2</sup>/г.

Детальный анализ дифрактограмм катион-промотированных образцов показал, что с увеличением содержания Mn в ряду 1.5–5–10 ат. % происходит уменьшение межплоскостных расстояний как для тетрагональной, так и для моноклинной модификаций ZrO<sub>2</sub> (табл. 2).

Таким образом, в пределах изученных концентраций катионного промотора и температур прокаливания в данной оксидной системе формируются кристаллические фазы моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO<sub>2</sub>. Увеличение содержания марганца приводит к возрастанию доли тетрагональной формы ZrO<sub>2</sub>. Одновременно наблюдается регулярное уменьшение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке ZrO<sub>2</sub>, что указывает на образование твердых растворов замещения катионов Zr<sup>4+</sup> ( $r_{Zr^{4+}} = 0.84 \text{ \AA}$ ) на катионы

**Таблица 1.** Размер кристаллитов ( $d$ ) диоксида циркония Г- и М-форм в зависимости от содержания марганца и температуры ( $t$ ) прокаливания ( $l$  – размер частиц)

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$		$l, \text{нм}$
		Г-форма	М-форма	
Z	350	11	10	11
ZMn1.5	350	9	7	8
ZMn5	350	аморфный		6
ZMn10	350	аморфный		5
Z	400	15	13	13
ZMn1.5	400	12	8	11
ZMn5	400	12	8	10
ZMn10	400	аморфный		6
Z	500	15	16	23
ZMn1.5	500	15	16	21
ZMn5	500	13	9	18
ZMn10	500	13	отсутствует	14
Z	600	15	22	29
ZMn1.5	600	15	16	27
ZMn5	600	14	11	23
ZMn10	600	16	16	21
Z	650	18	25	45
ZMn1.5	650	19	18	33
ZMn5	620	14	12	24
ZMn5	650	15	13	27
ZMn10	650	16	–	23
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Z	600	13	отсутствует	12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZMn1.5	600	13	»	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZMn5	600	13	»	12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZMn10	600	13	»	13

марганца с меньшим радиусом ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53 \text{ \AA}$ ). Отметим, что размер катионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.96 \text{ \AA}$ ) превышает размер катиона циркония [14]. По дифракционным данным в данных оксидных системах не установлено наличия кристаллических фаз оксидов марганца.

Данные рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС). Для исходного диоксида циркония энергии связей Zr  $3d_{5/2}$  и O  $1s$  составляют 182.2 эВ и 530.2 эВ соответственно, что согласуется с литературными данными [15]. Введение 5 ат. % марганца с последующим прокаливанием при 350 и 600 $^\circ\text{C}$  приводит к некоторому понижению (на

0.2–0.3 эВ) энергий связи Zr  $3d_{5/2}$  и O  $1s$  (рис. 5). Небольшую компоненту кислорода с энергией связи 532.0–532.2 эВ можно приписать остаточным OH-группам.

Для образца SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZMn5 энергия связи для основной линии O  $1s$  возрастает до 530.7 эВ (рис. 5), для второй линии она увеличивается до 532.6 эВ и существенно растет интенсивность. Заметно возрастает также энергия связи Zr  $3d_{5/2}$  (до 182.8 эВ).

Энергия связи для линий Mn  $2p_{3/2}$  в образце, содержащем 5 ат. % марганца и прокаленном при 600 $^\circ\text{C}$  (рис. 5), равна 641.5 эВ, что больше, чем для оксидов MnO (641.0 эВ) [16], Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (641.2 эВ) и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (641.1–641.4), но меньше, чем в MnO<sub>2</sub> (642.0–642.4 эВ) и KMnO<sub>4</sub> (646.8 эВ) [15, 17]. Полученная величина энергии связи ближе всего к верхней границе значений энергий связи Mn  $2p_{3/2}$  для Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (641.4 эВ). В целом, спектр, по-видимому, соответствует катионам марганца в состоянии окисления  $4 \geq n \geq 2$  при преобладании  $n = 3$ . Это согласуется с диаграммой состояния марганец–кислород, согласно которой в интервале температур 535–950 $^\circ\text{C}$  устойчивым является Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18, 19]. Уширение линии в спектре Mn  $2p_{3/2}$  для образца, прокаленного при 350 $^\circ\text{C}$  (рис. 5), свидетельствует о более широком распределении марганца по состояниям окисления.

Сульфатирование образца приводит к уменьшению интенсивности и увеличению энергии связи линии Mn  $2p_{3/2}$  до 642.9 эВ, причем при продолжительном нахождении в вакууме под рентгеновским облучением энергия связи несколько уменьшается. Отсюда следует, что в сульфатированных образцах марганец отличается более высокой степенью окисления, чем в несulfатированных. Разложение и количественный анализ формы линии не представляется надежным из-за малой интенсивности и наложения уровня шумов.

Результаты определения относительной концентрации марганца на поверхности образцов, определенные по данным РФЭС и рентгеноспектрального анализа (отмечено звездочкой) приведены ниже:

Образец	ZMn5*	ZMn5 (350 $^\circ\text{C}$ )	ZMn5 (600 $^\circ\text{C}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZMn5 (600 $^\circ\text{C}$ )
Zr/Mn, ат.	22	27	11	26

Видно, что в образце ZMn5(350 $^\circ\text{C}$ ), полученном прокаливанием при температуре 350 $^\circ\text{C}$ , распределение марганца на поверхности соответствует объемному. Увеличение температуры до 600 $^\circ\text{C}$  приводит к частичной миграции катионов марганца в поверхностный слой, что ранее [19] наблюдали также для катионов железа и иттрия в ZrO<sub>2</sub> методом ВИМС. Присутствие сульфатных

анионов в образце задерживает выход катионов марганца на поверхность.

Полученные спектроскопические данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа, которые указывают на стабилизацию тетрагональной модификации диоксида циркония, промотированного катионами марганца. При этом наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний, что должно происходить в результате образования твердого раствора замещения катионов циркония меньшим по размеру катионом. Это согласуется с данными РФЭС, которые указывают на преимущественное состояние марганца в форме катиона  $Mn^{3+}$  с радиусом существенно меньшим радиуса  $Zr^{4+}$ .

Замещение катионов  $Zr^{4+}$  на катионы  $Mn^{3+}$  продуцирует кислородные вакансии в решетке  $ZrO_2$ . Можно предположить, что это, в свою очередь, ведет к уменьшению эффективного положительного заряда катионов циркония, что подтверждается в спектре РФЭС наблюдаемым уменьшением энергии связи электронов  $Zr 3d_{5/2}$ . Изменение координационного окружения кислорода при замещении катиона  $Zr^{4+}$  менее электроотрицательным катионом  $Mn^{3+}$  вызывает уменьшение энергии связи  $O 1s$ .

При нанесении серной кислоты, по-видимому, происходит окисление марганца. Кроме того, весьма вероятны локализация сульфат-анионов вблизи кислородной вакансии и образование поверхностных комплексов марганца – циркония, имеющих в координационном окружении, кроме кислорода, сульфат-анионы, что и вызывает рост энергии связи  $Zr 3d_{5/2}$  и  $O 1s$  в сульфатированном образце.

Таким образом, установлено влияние на структурные свойства диоксида циркония катионов Mn, введенных путем соосаждения гидроксидных предшественников с последующей термической обработкой в интервале температур 350–650°C. С увеличением концентрации марганца от 1.5 до 10 ат. % наблюдается замедление процесса кристаллизации оксидных фаз – повышается температура появления четкой дифракционной картины и уменьшаются размеры как кристаллитов, так и частиц. Одновременно возрастает относительное содержание тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , которое достигает 100% при содержании марганца 10 ат. % и температуре 500–600°C. Регулярное уменьшение межплоскостных расстояний в кристаллических решетках промотированного  $ZrO_2$  свидетельствует об образовании твердых растворов замещения катионов циркония на катионы марганца с меньшим радиусом. Увеличение температуры прокаливания от 350 до 600°C вызывает перераспределение катионов марганца в оксидной фазе, наблюдается их частичная миграция из объема решетки в поверхностный слой  $ZrO_2$ .

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния (111) для М- и Т-форм  $ZrO_2$  (Å) в зависимости от концентрации марганца и температуры прокаливания

Образец	$t, ^\circ C$	М-фаза	Т-фаза
		$hkl(111)$	$hkl(111)$
Z	350	3.1542	2.9521
ZMn1.5	350	3.1185	2.9378
ZMn5	350	рентгеноаморфен	
ZMn10	350	»	
Z	400	3.1509	2.9443
ZMn1.5	400	3.1466	2.9474
ZMn5	400	3.1185	2.9359
ZMn10	400	рентгеноаморфен	
Z	500	3.1585	2.9474
ZMn1.5	500	3.1509	2.9426
ZMn5	500	3.1378	2.9369
ZMn10	500	–	2.9172
Z	600	3.1553	2.9473
ZMn1.5	600	3.1509	2.9445
ZMn5	600	3.1378	2.9369
ZMn10	600	–	2.9332
Z	650	3.1487	2.9377
ZMn1.5	650	3.1552	2.9473
ZMn5	620	3.1508	2.9473
ZMn5	650	3.1368	2.9332
ZMn10	650	–	2.9378

Нанесение сульфат-анионов на катион-промотированный гидроксид с последующей термической обработкой при температуре 600°C приводит к формированию монофазного диоксида циркония тетрагональной модификации при всех концентрациях марганца.

Методом РФЭС установлено, что на поверхности образцов  $MnO_x-ZrO_2$ , прокалённых при 350 и 600°C, катионы марганца стабилизируются в состоянии окисления  $4 \geq n \geq 2$  при преимущественном состоянии  $n = 3$ . В сульфатированных образцах степень окисления марганца существенно возрастает ( $n \geq 4$ ).

Совокупность полученных различными методами данных указывает на то, что стабилизация метастабильной модификации диоксида циркония возможна как при катионном, так и анионном промотировании гидроксидных предшественников. Механизм действия таких различных по природе промоторов, по-видимому, заключается в

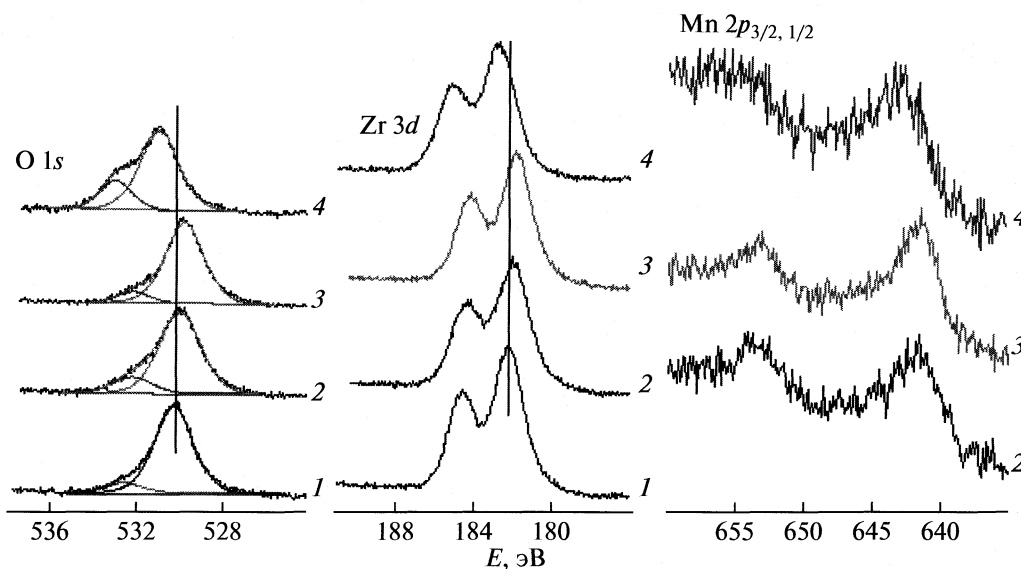


Рис. 5. РФЭ-спектры (область O 1s, Zr 3d и Mn 2p) образцов ZMn: 1 – ZrO<sub>2</sub>, 600°C; 2 – ZMn 5, 350°C; 3 – ZMn 5, 600°C; 4 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZMn5.

том, что, располагаясь преимущественно в поверхностном слое, они затрудняют процессы диффузии катионов циркония и фазового перехода в стабильную форму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Arata K. // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 146. P. 3.
3. Yadav G.D., Nair J.J. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 33. P. 1.
4. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижжаев А.М. и др. // Хим. технология. 2004. № 1. С. 2.
5. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижжаев А.М. Фундаментальные основы механохимической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. С. 68. (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 19).
6. Garvie R.C. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 4. P. 1238.
7. Mercera P.D.L., Ommen V.J.G., Doesburgh E.B., Mater M.J. // Applied Catalysis A: General. 1990. V. 57. P. 127.
8. Mayo M.J., Suresh A., Porter W.D. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. V. 5. P. 100.
9. Кузнецов П.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 601.
10. Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1589.
11. Карагедов Г.К., Шацкая С.С., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. С. 369.
12. Suresh A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 360.
13. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M. et al. // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 298. P. 254.
14. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. 32 A. P. 751.
15. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics Division. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
16. Ciampi S., Di Castro V. // Surface Science. 1995. V. 331–333. P. 294.
17. Briggs D., Seah M.P. Practical Surface Analysis. N.Y. etc.: John Wiley & Sons, 1993. V. 1.
18. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1990.
19. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Obukhov Ya.V., Kolesnikova S.M. // X APAM Topical Seminar and 111 Conference “Materials of Siberia” “Nanoscience and Technology” Proceedings. 2003. P. 175.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 543.544

ПРИРОДА ЛИОФОБИЗУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ И  
АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВОДЫ  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

© 2010 г. Н. К. Шония\*, Т. М. Рощина\*, А. Б. Никольская\*, О. Я. Таякина\*,  
О. П. Ткаченко\*\*, Л. М. Кустов\*\*, А. Ю. Фадеев\*\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

\*\*\*Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, South Orange, New Jersey 07079, USA

E-mail: nkshonija@rambler.ru, 2474747@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2010 г.

Проведено сравнительное исследование защитных свойств лиофобизирующих слоев различной природы, химически привитых к кремнеземному носителю. В качестве модификаторов использованы силаны состава  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (далее  $\text{CF}_3$ ),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (далее  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) и  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}$  (OMS). Показано, что различия в поверхностных свойствах химически модифицированных кремнеземов, обнаруженные на основе данных адсорбционного, хроматографического и ИК-спектроскопического методов, связаны как с неравномерным распределением электронной плотности в привитых радикалах образца  $\text{CF}_3$ , так и с особенностями структуры привитого слоя  $\text{CF}_3$  и OMS, обусловленными возможностью взаимодействия концевых групп этих радикалов с поверхностью носителя. Установлено, что модифицированные кремнеземы обладают низкой поверхностной энергией и относятся к супергидрофобным материалам, причем наибольшей устойчивостью по отношению к воде обладает образец с привитыми октильными группами  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ .

Знание поверхностных свойств твердых материалов исключительно важно как для развития науки, так и для решения многих технологических задач, поскольку особенности поверхности в значительной мере определяют эксплуатационные характеристики изделий на основе твердых тел. Одними из наиболее информативных являются адсорбционные и ИК-спектроскопические методы исследования, позволяющие получать физико-химические характеристики процессов, происходящих на поверхности, и приближающие к пониманию механизмов поверхностных явлений [1, 2]. На основе результатов изучения свойств химически модифицированных материалов можно не только оценить эффективность иммобилизации, но и судить об особенностях как структуры привитого слоя, так и взаимодействия молекул разной природы с модифицированной поверхностью [2].

Химическое модифицирование носителей — давно и успешно развивающаяся область химической науки и технологии. В тех отраслях знания, где важную роль играют поверхностные свойства используемых материалов, химическое модифицирование является одним из эффективных инструментов для синтеза твердых тел с регулируемыми свойствами поверхности. Одна из задач, — достаточно успешно решаемая на основе химического модифицирования, — создание олеофобных и гидрофобных поверхностей, интерес к ко-

торым проявляется в последние годы и в нанотехнологиях [3].

Использование в качестве твердотельной матрицы одной из разновидностей кремнеземов — аэросилогеля (силохрома) для исследования физико-химических свойств поверхностно-привитых соединений связано с весьма удачной совокупностью свойств носителя [1]. Механическая прочность и термическая стойкость силохрома, достаточно высокая степень гидроксिलирования и химическая однородность поверхности, однородно-макропористая структура, удобные величины удельной поверхности, размеры и форма частиц, а также хорошо разработанные методы модифицирования диоксида кремния обеспечивают возможность получения и изучения материалов с разнообразными свойствами.

В данной работе исследованы зависимости свойств химически модифицированных силохромов от природы лиофобизирующего привитого слоя на основе данных по адсорбции воды, углеводородов различного строения, а также органических молекул, способных к образованию водородной связи, в широком интервале температур и давлений.

**Таблица 1.** Обозначения и характеристики образцов (содержание углерода на поверхности кремнезёмов ( $\omega$ , мас. %), концентрация привитых групп ( $C$ , нм<sup>-2</sup>), величина удельной поверхности ( $s_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г))

Обозначение	Модификатор	$\omega^*$	$C$	$s_{уд}$
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	1.87	2.0	95
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	5.18	3.0	86
OMS-1	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	1.70	1.5	95
OMS-2	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	1.88	1.7	95

\* По данным элементного анализа; погрешность определения  $\leq 0.7\%$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного носителя использовали широкопористый (общий объем и средний диаметр пор 1.3 см<sup>3</sup>/г и 57 нм соответственно, удельная поверхность  $s_{уд}$  составляет 100 м<sup>2</sup>/г) кремнезёмный адсорбент силохром С-120 (Ставропольский завод химреактивов) с размером частиц 0.2–0.35 мм, который гидроксильировали при кипячении в воде в течение 25 ч. Образцы химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) синтезировали по методикам, которые описаны в работах [4–6]. Обозначения, состав модификаторов и некоторые характеристики образцов приведены в табл. 1.

Газохроматографические (ГХ) исследования исходного кремнезёма SiO<sub>2</sub> и модифицированных образцов выполняли на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором, гелием в качестве газа-носителя (расход газа 10–35 мл/мин) и стеклянными колонками (длина 0.6–1 м, внутренний диаметр 2–2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергали термообработке в токе гелия при 443 К в течение 30 ч. Одновременно адсорбционные свойства исходного носителя исследовали с помощью газового хроматографа “Agilent HP-6890” с детектором по теплопроводности (катарометр) в одноклонном режиме, стальной колонкой длиной 1.8 м и внутренним диаметром 3.2 мм. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 10, 15, 20 и 25 мл/мин. В качестве адсорбатов использовали бензол, гексан, ацетонитрил и диэтиловый эфир. Пробы веществ в виде разведенных в 2–30 раз паров вводили с помощью шприца в количестве 0.1 мл.

Константы Генри адсорбционного равновесия  $K_T$  рассчитывали из ГХ-параметров по формулам, приведенным в [1, 7]. В качестве стандартных состояний вещества использовали: 1 мкмоль/мл в газовой фазе, 1 мкмоль/м<sup>2</sup> в адсорбированном состоянии. Начальные (область Генри) теплоты адсорбции  $q$  и стандартные энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$  определяли (в приближении их независимости от температуры) по данным температурной зависимости  $K_T$  в интервале от 373 до 423 К по уравнению [1, 7]:

$$\ln K_T = q/RT + \Delta S^\circ/R + 1,$$

где  $q = -\Delta U$ ,  $\Delta U$  – дифференциальное мольное изменение внутренней энергии при адсорбции. Погрешность определения  $q$  и  $\Delta S^\circ$  составляла от 2 до 10%.

Для оценки вкладов специфических взаимодействий  $\Delta G^{sp}$  в энергию Гиббса адсорбции  $\Delta G^\circ$  использовали традиционный подход [1, 8]. Согласно ему, в качестве приближенной меры энергии дисперсионных сил, т.е.  $\Delta G^d$  исследуемого соединения, предложено использовать значения, рассчитанные для реального или гипотетического *n*-алкана с той же поляризуемостью, в соответствии с выражением:

$$\Delta G^{sp} = \Delta G^\circ - \Delta G^d.$$

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege 460”, оснащённом разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [9], в интервале 6000–400 см<sup>-1</sup> с шагом 4 см<sup>-1</sup>. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум число накоплений составляло 500 спектров. Изучали образцы модифицированных кремнезёмов с CF<sub>3</sub>- и C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-группами. Перед измерением спектров образцы разбавляли порошком CaF<sub>2</sub>, а затем подвергали термовакуумной обработке при 423 К и давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. в течение 4 ч. (скорость нагрева 5 К/мин). В качестве молекул-тестов использовали дейтерированный ацетонитрил и бензол, которые перед адсорбцией очищали от следов воздуха путем их вымораживания жидким азотом в вакууме. Адсорбцию CD<sub>3</sub>CN и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> проводили при комнатной температуре и давлении насыщенных паров.

Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки–Мунка [7, 10]. В качестве стандарта использовали порошок CaF<sub>2</sub>. Регистрацию и обработку спектров вели по программе OMNIC.

Полные изотермы адсорбции паров бензола, гексана и воды всеми изучаемыми образцами при 298 К получали весовым статическим методом (пружинные весы Мак–Бэна–Бакра [7]). Перед всеми измерениями образцы подвергали вакуум-

**Таблица 2.** Константы Генри ( $K_{\Gamma}$ ) и отношения констант Генри для этилбензола к октану ( $K_{\Gamma 1}^{\text{отн}}$ ) и для диэтилового эфира к пентану ( $K_{\Gamma 2}^{\text{отн}}$ ) при 403 К

Адсорбат	SiO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CF <sub>3</sub>	OMS-2	OMS-1
Гексан	0.039	0.026	0.023	0.026	0.014
Бензол	0.11	0.028	0.034	0.039	0.020
Ацетонитрил	0.78	0.030	0.12	0.10	0.059
Диэтиловый эфир	1.21	0.019	0.077	0.065	0.033
2-Метилпропан-2-ол	≈0.5	0.032	0.016	0.14	0.077
$K_{\Gamma 1}^{\text{отн}}$	3.52	1.05	1.39	1.53	1.54
$K_{\Gamma 2}^{\text{отн}}$	57.7	1.19	5.50	4.06	3.84

ной термообработке при 423 К и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 20 ч.

Для оценки величины удельной поверхности  $s_{\text{уд}}$  (м<sup>2</sup>/г) исходного кремнезема SiO<sub>2</sub> по изотермам бензола и воды использовали уравнение БЭТ, исходя из предположения, что молекула бензола в плотном монослое занимает площадку, равную 0.49 нм<sup>2</sup>, а воды – 0.25 нм<sup>2</sup> [11, 12]. Одновременно удельную поверхность исходного кремнезема определяли по данным измерений адсорбции азота на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics).

Общий объем пор  $V_{\Sigma}$  рассчитывали по уравнению

$$V_{\Sigma} = a_{\text{max}} V_m,$$

где  $a_{\text{max}}$  – величина адсорбции при  $p/p_s \rightarrow 1$ , а  $V_m$  – мольный объем адсорбата при температуре адсорбционного эксперимента  $T = 298$  К. Использовали следующие величины  $V_m$ : для бензола – 89.3, гексана – 131 и воды – 18 см<sup>3</sup>/моль.

В случае SiO<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, CF<sub>3</sub> и OMS-1 использовали ряд первичных данных, полученных ранее [4, 13, 14].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Газовая хроматография.** Как следует из табл. 2, в которой приведены константы Генри  $K_{\Gamma}$  для некоторых исследованных соединений, во всех случаях в той или иной степени наблюдается снижение  $K_{\Gamma}$  после модифицирования по сравнению с исходным носителем. При этом все ХМК, за исключением OMS-1, по отношению как к неполярному гексану, так и к бензолу, способному к взаимодействиям электростатического характера, включая образование, хотя и сравнительно слабых, водородных связей при адсорбции, обнаруживают схожие свойства. Следует обратить внимание на существенное отличие свойств образца CF<sub>3</sub>, в состав которого входит трифторметильная группа, от модифицированных кремнеземов с перфторпропильным и перфторгексиль-

ным покрытием [13]. На последних наблюдалось сильное снижение адсорбции насыщенных и ароматических углеводородов по сравнению с октилкремнеземом C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. В работе [13] с учетом данных по адсорбции неполярного гексана в широкой области концентраций это объяснялось достаточно выраженным влиянием индукционной составляющей взаимодействия с доступным и полярным фрагментом CF<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>– привитой цепи образца CF<sub>3</sub> (дипольный момент ≈2.3 D [15]).

Отдельного рассмотрения заслуживают образцы OMS-1 и OMS-2 с олигодиметилсилоксановым покрытием. Для них определена самая низкая плотность прививки среди исследованных ХМК – 1.5 и 1.7 нм<sup>-2</sup> соответственно (табл. 1). Однако в пересчете на диметилсилоксановую группу она составляет 4.5 и 5.1 нм<sup>-2</sup>. Известно [16, 17], что полиметилсилоксановые слои обладают выраженными лиофобными свойствами и низкой поверхностной энергией. Действительно, свойства поверхности OMS-1 практически не отличаются от свойств низкоэнергетического кремнезема с химически привитым триметилсилильным покрытием [14, 18]. В связи с этим можно предположить, что сравнительно высокие значения  $K_{\Gamma}$  углеводородов на OMS-2 обусловлены особенностями распределения модификатора на поверхности образца, которое приводит к формированию “агрегированных” структур [2, 4], представляющих собой совокупность “арок” разных размеров.

В качестве примера на рис. 1 изображены “арки”, образованные одной (а) и двумя (б) привитыми группами. Учитывая стерические затруднения при синтезе покрытий, можно сделать вывод о том, что на поверхности не могут находиться только малые “арки” (рис. 1а), так как в этом случае число прореагировавших гидроксильных групп станет больше теоретически возможного, т.е. ≈3 нм<sup>-2</sup>. Гексан, как и бензол, входит в сравнительно большие “арки” (рис. 1б), что обеспечивает взаимодействие как в объеме привитого слоя, так и с немодифициро-

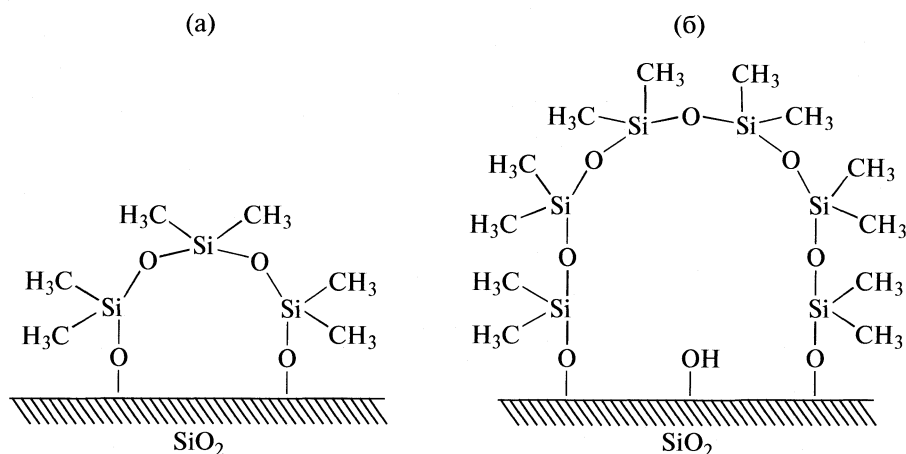


Рис. 1. Примеры “арочных” структур на поверхности кремнезема с олигодиметилсилоксановым покрытием (OMS-1 или OMS-2). Объяснение в тексте.

ванной поверхностью кремнезема. Очевидно, что при этом увеличивается энергия адсорбции по сравнению со случаем участия в адсорбционном процессе только лишь внешней части таких “арок”. Простой расчет в приближении, что на поверхности ХМК с олигодиметилсилоксановым покрытием существуют только “арки”, изображенные на рис. 1, и количество прореагировавших силанольных групп равно  $2.5 \text{ нм}^{-2}$ , показывает, что концентрация “арок”, образованных двумя и одной привитой группой, равна  $0.5$  и  $1 \text{ нм}^{-2}$  соответственно для образца OMS-1, а для OMS-2 –  $0.9$  и  $0.8 \text{ нм}^{-2}$ , т.е. концентрация крупных “арок”, сформированных двумя привитыми группами (рис. 1б) много больше на OMS-2.

Различия в теплотах адсорбции  $q$  гексана или октана на октилкремнеземе и  $\text{SiO}_2$  малозаметны (табл. 3), однако для OMS-2 и  $\text{CF}_3$  теплоты адсорбции алканов выше, чем на исходном кремнеземе. Следовательно, близкие значения  $K_T$  на ХМК обусловлены энтропийным фактором. Действительно, на OMS-2 и  $\text{CF}_3$  значения  $\Delta S^\circ$  алканов заметно падают по сравнению с полученными

ми для  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , что, вероятно, связано со снижением подвижности адсорбированных молекул в более структурированных олигодиметилсилоксановых и трифторпропильных привитых слоях. Теплоты адсорбции бензола и этилбензола понижаются по сравнению с исходным носителем, что, как известно, в первую очередь связано с уменьшением концентрации доступных силанольных групп в результате модифицирования. При этом на  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , как на адсорбенте с самой высокой концентрацией привитых неполярных групп, наблюдаются наименьшие среди ХМК величины  $q$  аренов, а на OMS-2 и  $\text{CF}_3$  их значения на  $\approx 5$  кДж/моль выше, чем на  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  (табл. 3). Это также свидетельствует в пользу предположения о влиянии индукционной составляющей при взаимодействии с полярным фрагментом привитого слоя на  $\text{CF}_3$  и об образовании “арочной” структуры в модифицирующем слое на OMS-2.

Константы Генри ароматических углеводородов на OMS-1, OMS-2 и  $\text{CF}_3$  несколько выше (в 1.4–1.5 раза), чем  $n$ -алканов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле, в отличие от

Таблица 3. Теплоты ( $q$ , кДж/моль) и стандартные энтропии ( $\Delta S^\circ$ , Дж/(моль К)) адсорбции

Адсорбат	$\text{SiO}_2$		$\text{C}_8\text{H}_{17}$		$\text{CF}_3$		OMS-2	
	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$
Гексан	29.8	109	28.5	109	33.8	123	32.3	118
Октан	39.2	123	37.7	124	44.3	140	41.7	133
Бензол	38.1	121	28.3	109	33.4	120	33.1	118
Этилбензол	52	145	37	122	43.5	135	42.1	130
Диэтиловый эфир	60	156	44	150	57	170	50	154
Ацетонитрил	56	148	50	161	48	145	47	143
2-Метилпропан-2-ол	—	—	47	154	22	99	58	169

$C_8H_{17}$ , где они почти одинаковы, что видно на примере данных для этилбензола и октана, приведенных в табл. 2. Вместе с тем, на OMS-2 и  $CF_3$ , как и на  $C_8H_{17}$ , происходит выравнивание теплот адсорбции соответствующих насыщенных и ароматических углеводородов (табл. 3). Так, на OMS-2 различие в  $q$  гексана и бензола или октана и этилбензола составляет 0.8–0.4 кДж/моль, т.е. лежит в пределах погрешности эксперимента, что характерно для высокооднородных и неполярных поверхностей.

Изучение межмолекулярных взаимодействий в системах с участием ацетонитрила, диэтилового эфира и 2-метилпропан-2-ола, способных к образованию прочных водородных связей с силанольными группами поверхности кремнезема [1], свидетельствует о значительно более резком снижении адсорбции этих соединений в результате модифицирования по сравнению с углеводородами (табл. 2, рис. 2). Одновременно можно отметить, что отношения  $K_T$  на образце OMS-2 к  $K_T$  на  $C_8H_{17}$  для ацетонитрила, диэтилового эфира или третичного спирта весьма велики и лежат в интервале от 3 до 4. Эти величины мало зависят от природы тестового соединения и определяются, прежде всего, концентрацией привитых групп, которая на  $C_8H_{17}$  много выше, чем на OMS-2. Таким образом, вполне вероятное образование “арочных” структур на поверхности OMS-2 не приводит к достаточному полному экранированию или замещению остаточных силанольных групп носителя, т.е. на поверхности OMS-2 преобладают “арки” сравнительно больших размеров. Это подтверждает и сопоставление теплот адсорбции кислородсодержащих соединений на указанных двух образцах, которые на 6–11 кДж/моль больше в случае OMS-2 (табл. 3).

На трифторпропилкремнеземе  $CF_3$  константы Генри ацетонитрила и диэтилового эфира значительно превышают соответствующие величины для образца OMS-2. (табл. 2, рис. 2). Однако по сравнению с октилкремнеземом наблюдается заметный рост  $K_T$  на  $CF_3$ . По-видимому, в этом случае следует учесть не только вклад индукцион-

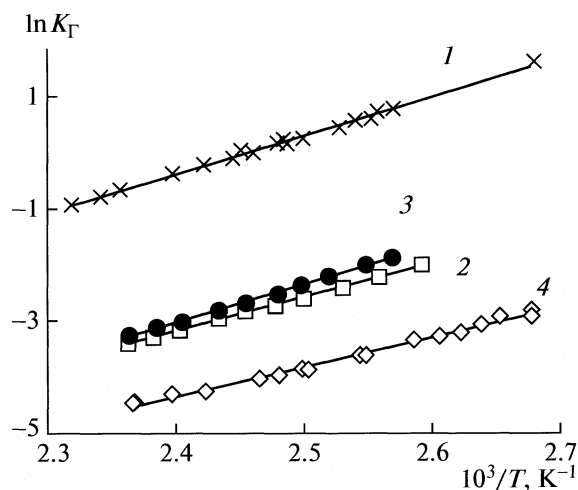


Рис. 2. Зависимости  $\ln K_T$  от обратной температуры для адсорбции диэтилового эфира на  $SiO_2$  (1), OMS-2 (2),  $CF_3$  (3),  $C_8H_{17}$  (4).

ной составляющей и ориентационного взаимодействия, но и немаловажную роль взаимодействия с такими центрами адсорбции как SiOH-группы, которых на  $CF_3$  много больше, чем на  $C_8H_{17}$ . Напротив,  $K_T$  третичного спирта в 2 раза ниже на  $CF_3$ , чем на октилкремнеземе, а теплота адсорбции примерно в 2–3 раза меньше, чем на других ХМК (табл. 2, 3), что не согласуется с данными по концентрации привитых групп и, следовательно, с обычно наблюдаемым влиянием остаточных силанолов на адсорбцию [1, 2]. Вероятно, это обусловлено взаимодействием остаточных силанольных групп поверхности исходного носителя с полярным фрагментом  $CF_3-CH_2-$  полифторалкильной привитой цепи. Если гибкие молекулы эфира или ацетонитрила со сравнительно небольшим размером метильной группы способны разорвать такие связи, то для почти сферической молекулы 2-метилпропан-2-ола (площадь поперечного сечения молекулы в  $\approx 2$  раза больше, чем  $CH_3$ -группы) стерические затруднения в существенной степени препятствуют подобному процессу. Подобное явление было отме-

Таблица 4. Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	$SiO_2$	$C_8H_{17}$	$CF_3$	OMS-2	OMS-1
Бензол	5.1	1.5	2.6	2.6	2.5
Толуол	5.7	1.7	2.5	2.8	2.7
Этилбензол	5.7	1.5	2.4	2.7	2.6
2-Метилпропан-2-ол	—	3.5	2.2	8.5	8.3
Диэтиловый эфир	14.5	1.6	6.8	5.9	5.4
Нитрометан	15.0	6.0	9.7	9.3	9.0
Ацетонитрил	18.1	7.4	12.7	11.6	11.1

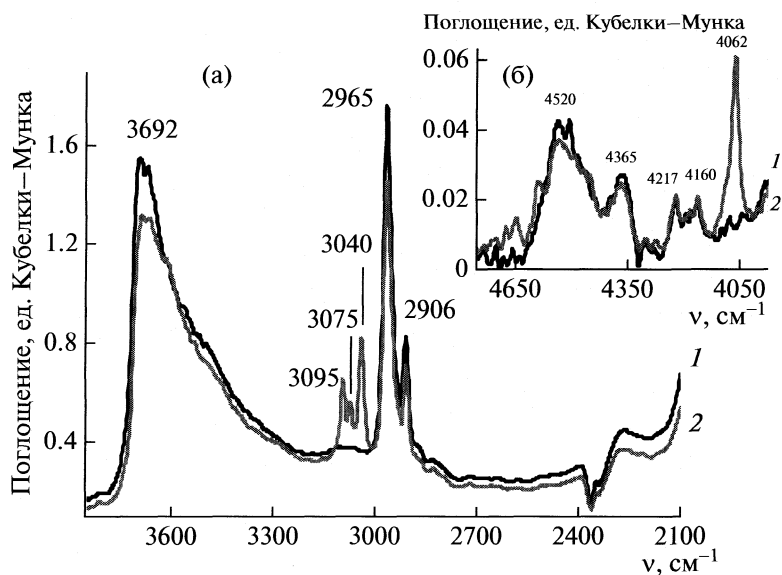


Рис. 3. ИК-спектры образца  $\text{CF}_3$  до (1) и после (2) адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  в области основных (а) и составных – валентное плюс деформационное колебание (б) частот.

чено ранее для серии перфторгексилкремнеземов в [19]. Отметим, что соотношения величин  $K_T$  на октил- и трифторпропилкремнеземе коррелируют с данными по изучению краевого угла смачивания алканами и полярными растворителями на аналогичных монослоях [20, 21].

В отличие от кислородсодержащих соединений в случае ацетонитрила не удалось обнаружить существенных различий в теплотах адсорбции на ХМК. Тем не менее, сопоставление вкладов специфического взаимодействия в энергию Гиббса адсорбции (табл. 4) свидетельствует о значительном снижении полярности октильного покрытия по сравнению с другими привитыми слоями. На  $\text{CF}_3$  роль специфических взаимодействия лишь немного выше, чем на OMS-2 и OMS-1 для всех соединений, за исключением третичного спирта. В подтверждение сделанных заключений в табл. 2 приведены отношения констант Генри диэтилового эфира к пентану – традиционной пары, используемой для оценки полярности адсорбентов. В целом же резкое снижение  $K_T$  и  $\Delta G^{\text{ад}}$  кислородсодержащих соединений в результате модифицирования отражает рост степени гидрофобизации поверхности ХМК.

Следовательно, сходство в поверхностных свойствах образцов OMS-2 и  $\text{CF}_3$ , а именно высокая активность в отношении почти всех тестовых соединений по сравнению с OMS-1 [4] или ХМК с перфтопропильными и перфторгексилными группами [13, 22], обусловлено разными причинами. В случае  $\text{CF}_3$  – это, прежде всего, появление полярной трифторметильной группы в привитой цепи, а в случае OMS-2 – образование неполярных “арочных” структур, внутренняя часть

которых, как и лежащие под ними группы SiOH, доступны для адсорбированных молекул.

Таким образом, защитные свойства гидрофобизирующих покрытий в основном определяются, во-первых, концентрацией привитых групп, во-вторых, строением (в том числе полярностью) модификатора и, наконец, возможностью его взаимодействия с силанольными группами поверхности или между собой.

**ИК-спектроскопия.** На рис. 3а представлены ИК-спектры образца  $\text{CF}_3$  в диапазоне 3850–2100  $\text{cm}^{-1}$ , а на рис. 3б – в диапазоне 4750–3950  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре  $\text{CF}_3$ , обработанного в вакууме при 423 К, отсутствует как полоса 3740–3750  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний, так и полоса в области 4550–4540  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных SiOH-групп [23]. Это свидетельствует в пользу образования плотного привитого слоя на  $\text{CF}_3$ . В спектре данного образца в районе валентных колебаний наблюдается полоса при 3692  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3а) и в районе составных – полоса при 4520  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3б), относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. Кроме того, в спектре  $\text{CF}_3$  наблюдаются полосы поглощения при 2965 и 2906  $\text{cm}^{-1}$ , а также полосы поглощения в районе 4400–4100  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие валентные и составные колебания C–H-связи в привитых группах соответственно.

При адсорбции бензола на предварительно вакуумированном образце в спектре появляются три интенсивные полосы (рис. 3а). Полоса поглощения при 3095  $\text{cm}^{-1}$ , характеризует валентные

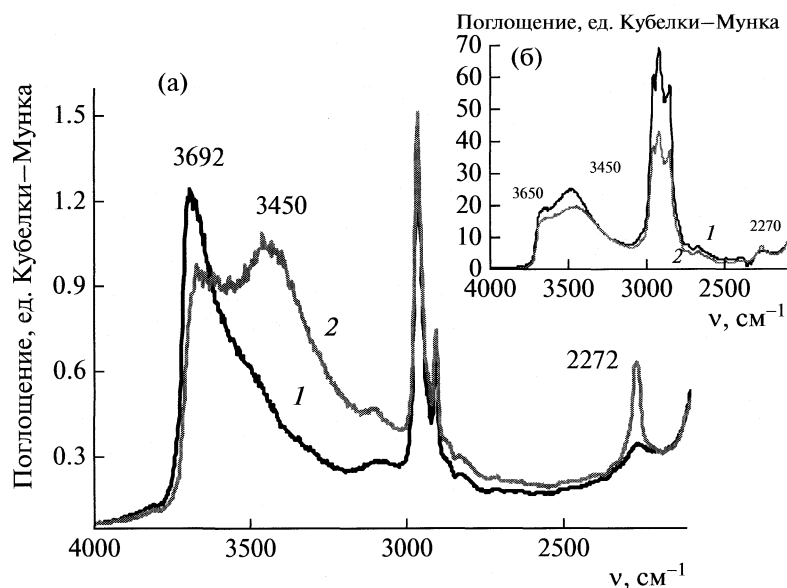


Рис. 4. ИК-спектры образцов  $\text{CF}_3$  (а) и  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  (б) до (1) и после (2) адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

колебания С–Н-связи, а полосы поглощения при  $3075$  и  $3040\text{ см}^{-1}$  являются составными тонами валентных колебаний связей С–Н и С–С и деформационных колебаний цепи С–С–С в плоскости бензольного кольца [23]. Кроме того, в районе составных тонов появляется комбинационная полоса связи С–Н при  $4062\text{ см}^{-1}$  (валентное плюс деформационное колебание) (рис. 36).

При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения. Кроме того, при адсорбции бензола не наблюдалось изменений частоты валентных колебаний ОН-групп, что свидетельствует об отсутствии на поверхности образца  $\text{CF}_3$  гидроксильных групп, способных взаимодействовать с бензолом с образованием водородной связи. Следовательно, поверхностные гидроксильные группы образца  $\text{CF}_3$ , обладают слабой кислотностью и недоступны для молекул бензола. Это подтверждает предположение о заметной роли индукционного взаимодействия в адсорбции бензола на  $\text{CF}_3$ , сделанное на основе анализа ГХ-данных.

На рис. 4 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные до и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила на образцах  $\text{CF}_3$  (а) и  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  (б). При адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  в ИК-спектре образца  $\text{CF}_3$  появляется полоса поглощения, характерная для валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2272\text{ см}^{-1}$ ) в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах [24–26]. Эти центры обладают слабой кислотностью, голубой сдвиг частоты валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  при адсорбции ацетонитрила на них составляет  $19\text{ см}^{-1}$  по

сравнению с частотой в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ) [27]. Из приведенного спектра видно, что центрами адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  являются ОН-группы, связанные слабой водородной связью. При адсорбции дейтерированного ацетонитрила полоса поглощения ОН-групп смещается в сторону меньших частот на  $242\text{ см}^{-1}$ .

В спектре октилкремнезема  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  (рис. 4б), как и  $\text{CF}_3$ , отсутствует полоса  $3740\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний изолированных групп Si–ОН. Так же, как и в ИК-спектре  $\text{CF}_3$ , при адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  появляется полоса поглощения, характерная для валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2270\text{ см}^{-1}$ ) в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах [24–26]. Голубой сдвиг частоты валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  при адсорбции ацетонитрила на таких центрах со слабой кислотностью составляет  $17\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой в газовой фазе. Из приведенного спектра видно, что центрами адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  служат ОН-группы, связанные слабой водородной связью. При адсорбции дейтерированного ацетонитрила полоса поглощения ОН-групп смещается в сторону меньших частот на  $200\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, ОН-группы образца  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  обладают меньшей адсорбционной активностью по отношению к ацетонитрилу, чем ОН-группы образца  $\text{CF}_3$ . Этот вывод согласуется с результатами ГХ-эксперимента.

*Адсорбция в статических условиях.* По данным, приведенным выше и опубликованным ранее [4, 19, 28–30], связь между адсорбционными характеристиками и лиофобными свойствами ХМК далеко неоднозначна и зависит от природы,

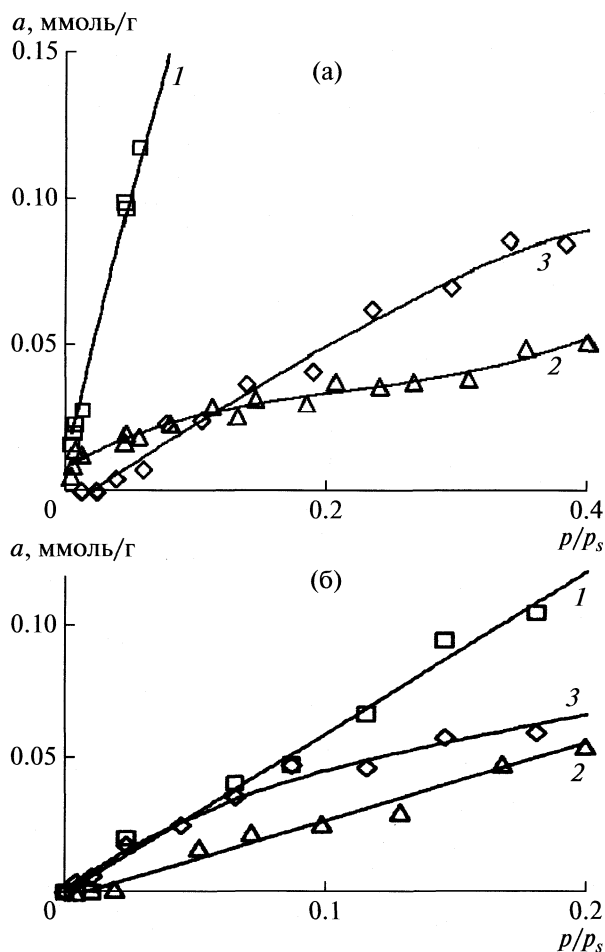


Рис. 5. Начальная область изотерм адсорбции бензола (а) и гексана (б) при 298 К исходным кремнеземом и образцами с олигодиметилсилоксановым покрытием: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 – OMS-1, 3 – OMS-2.

структуры и плотности покрытия. Для оценки влияния природы модификатора на гидрофобность и олеофобность поверхности модифицированных кремнезёмов была изучена адсорбция молекул воды, а также бензола и гексана (двух известных молекул сравнения [1]) всеми синтезированными образцами.

В целом при адсорбции углеводородов на модифицированных поверхностях наблюдается уменьшение адсорбции (например, при  $p/p_s = 0.5$  в 2–5 раз) по сравнению с исходным кремнеземом. Это происходит вследствие ослабления дисперсионного взаимодействия молекул с носителем за счет увеличения равновесного расстояния адсорбирующихся молекул от его поверхности и возможного сокращения числа активных центров на новой поверхности по сравнению с кремнеземом. Для бензола это падение выражено особенно ярко, поскольку практически теряется возможность образования его молекулами водородной связи с силанольными группами, и их адсорбция на ХМК

определяется, в основном, ослабленными дисперсионными взаимодействиями. При сопоставлении данных по адсорбции бензола и гексана на поверхности ХМК в области малых заполнений удобно воспользоваться значениями относительных характеристик адсорбции  $\alpha$  (селективности) по отношению к паре бензол–гексан. Это позволяет оценить полярность поверхности по отношению к ароматическим углеводородам – молекулам, способным образовывать водородные связи с поверхностью.

Отношения величин адсорбции бензола к гексану ( $\alpha$ ) при  $p/p_s = 0.2$  и 298 К приведены ниже:

Образец	$\text{SiO}_2$	$\text{CF}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	OMS-1	OMS-2
$\alpha$	2.6	$\leq 1$	0.7	1.5	0.6

Видно, что селективность адсорбентов  $\alpha$  по отношению к паре бензол–гексан падает в ряду:  $\text{SiO}_2 > \text{OMS-1} > \text{CF}_3 > \text{C}_8\text{H}_{17} > \text{OMS-2}$ , причем для большинства ХМК  $\alpha \leq 1$ . Это связано, во-первых, со снижением полярности поверхностей в результате модифицирования, а во-вторых, с большей вероятностью проникновения гибких молекул гексана в привитой слой. Такая возможность приводит к тому, что ослабление дисперсионного взаимодействия в результате модифицирования частично компенсируется вкладом дополнительных дисперсионных взаимодействий гексана с модификатором в глубине привитого слоя.

Обращает на себя внимание значительное различие в селективности ХМК с привитыми олигодиметилсилоксановыми слоями OMS-1 и OMS-2:  $\alpha = 1.5$  и 0.6 соответственно, т.е. поверхность OMS-1 остается полярной, хотя и в значительно меньшей степени, чем у  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha = 2.6$ ). В целом, в согласии с ГХ-данными, образец OMS-2 активнее адсорбирует бензол и гексан, чем OMS-1, причем адсорбция гексана на адсорбенте OMS-2 в области до  $p/p_s \approx 0.1$  совпадает с величинами адсорбции для исходного носителя.

При сопоставлении изотерм адсорбции бензола и гексана в области малых заполнений (рис. 5) на образцах OMS-1 и OMS-2 можно выявить следующие особенности. Для гексана изотерма адсорбции на OMS-2 в начальной области идет значительно круче, чем на OMS-1, характеризуя более сильное взаимодействие с поверхностью, и соотношение  $\text{OMS-2} > \text{OMS-1}$  сохраняется на всем протяжении изотермы. Форма изотерм адсорбции бензола (выпуклая к оси величин адсорбции для OMS-1 и вогнутая – для OMS-2) и соотношение величин  $\alpha$  для обоих образцов свидетельствует о выраженной неоднородности поверхности OMS-1 по отношению к молекулам бензола и, вероятно, о большей доступности для них в этом случае силанольных групп носителя.



**Таблица 5.** Величины адсорбции бензола, гексана и воды ( $a_{\max}$ , ммоль/г) на исходном и модифицированных кремнеземах при  $p/p_s \rightarrow 1$  и соответствующие им объемы пор ( $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г)

Образец	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		H <sub>2</sub> O (серия 1)		H <sub>2</sub> O (серия 2)	
	$a_{\max}$	$V_{\Sigma}$	$a_{\max}$	$V_{\Sigma}$	$a_{\max}$	$V_{\Sigma}$	$a_{\max}$	$V_{\Sigma}$
SiO <sub>2</sub>	14.56	1.3	9.86	1.29	17.91	0.32	36.1	0.65
CF <sub>3</sub>	12.76	1.14	8.73	1.14	0.53	0.095	0.58	0.105
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	9.22	0.82	6.23	0.82	0.34	0.06	0.39	0.07
OMS-1	8.9	0.80	—	—	0.36	0.065	—	—
OMS-2	17.26	1.54	11.97	1.57	0.39	0.07	0.60	0.11

Однако количество доступных силанольных групп на поверхности OMS-1, очевидно, ограничено.

Более высокая плотность прививки модификатора у OMS-2 обеспечивает лучшее экранирование остаточного гидроксильного покрова носителя и резко снижает полярность поверхности. По-видимому, проникновение жестких молекул бензола, в отличие от гибких молекул гексана, в модифицирующий слой в начальной области заполнения затруднено. После  $p/p_s \geq 0.1$  адсорбция бензола на OMS-2 превышает соответствующие величины на OMS-1: во-первых, более высокая концентрация модификатора обеспечивает рост дисперсионной составляющей, и, во-вторых, накопление бензола на поверхности может способствовать его проникновению в привитой слой. Эти результаты свидетельствуют в пользу предположения, сделанного на основе ГХ-данных, об особой структуре привитого слоя на образце OMS-2 и его большей доступности для молекул алканов.

Селективность  $\alpha$  на образце CF<sub>3</sub> близка к единице, в отличие от кремнезёмов с привитыми монофункциональными модификаторами с высокой степенью фторирования, в состав которых входят группы C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> и C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. Для последних в [19] получены чрезвычайно малые величины  $\alpha$ , равные 0.1 и 0.2 соответственно – меньше, чем для всех изученных лиофобизованных ХМК. С учетом равенства теплот адсорбции бензола и гексана (табл. 3), а также роста теплоты адсорбции гексана на образце CF<sub>3</sub> по сравнению с исходным кремнезёмом представляется правомерным предположение об усилении индукционной составляющей энергии адсорбции в данном случае [13]. Это возможно, поскольку электронная плотность у полярного фрагмента CF<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub> привитой цепи с трифторметильными звеньями более локализована, чем у аналогичных фрагментов CF<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> длинноцепочечных фторалкильных радикалов, и напряженность поля, создаваемого им, выше, что влияет в первую очередь на индукционную составляющую энергии неспецифического адсорбционного взаимодействия.

Из полученных данных можно сделать вывод, что в условиях адсорбционных измерений в начальной области изотерм поверхность большинства модифицированных кремнезёмов, за исключением OMS-1, по отношению к молекулам углеводородов ведет себя как однородная и неполярная, даже в случае CF<sub>3</sub>, для которого значение селективности  $\alpha$  все же остается  $\leq 1$ .

Различия в адсорбционных свойствах ХМК по отношению к гексану и бензолу в области средних заполнений не слишком велики. Модифицирование во всех случаях приводит к олеофобизации поверхности и резкому снижению ее полярности. Однако при насыщении свойства ХМК заметно расходятся. Из представленных в табл. 5 величин адсорбции углеводородов при  $p/p_s \rightarrow 1$  и соответствующих им величинам объемов пор  $V_{\Sigma}$  следует, что объем, занимаемый углеводородами на поверхности образца CF<sub>3</sub> в условиях конденсации, составляет ~88% от объема пор исходного кремнезёма. Это существенно выше аналогичных значений для C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и OMS-1, для которых указанные величины близки и составляют 61 и 63% соответственно.

Неожиданный результат получен для образца с олигодиметилсилоксановым покрытием OMS-2, у которого величина адсорбции бензола при  $p/p_s \rightarrow 1$  оказывается выше ( $a_{\max} = 17.26$  ммоль/г), чем для SiO<sub>2</sub> ( $a_{\max} = 14.56$  ммоль/г), что нетипично для модифицированных монослоями органических соединений кремнезёмов, в том числе, и для OMS-1. Подобное обнаруживается и в случае адсорбции гексана и, в соответствие с величинами адсорбции, объем пор, определенный по адсорбции углеводородов для этого образца, превышает аналогичное значение для SiO<sub>2</sub> (табл. 5). По-видимому, более высокая плотность прививки усиливает неоднородность распределения молекул модификатора по поверхности кремнезёма, способствует их возможному агрегированию. Молекулы адсорбатов, проникая в привитой слой, заполняют его внутреннее пространство, причем в области высоких значений  $p/p_s \rightarrow 1$  наблюдается “набухание” привитого слоя, в результате чего

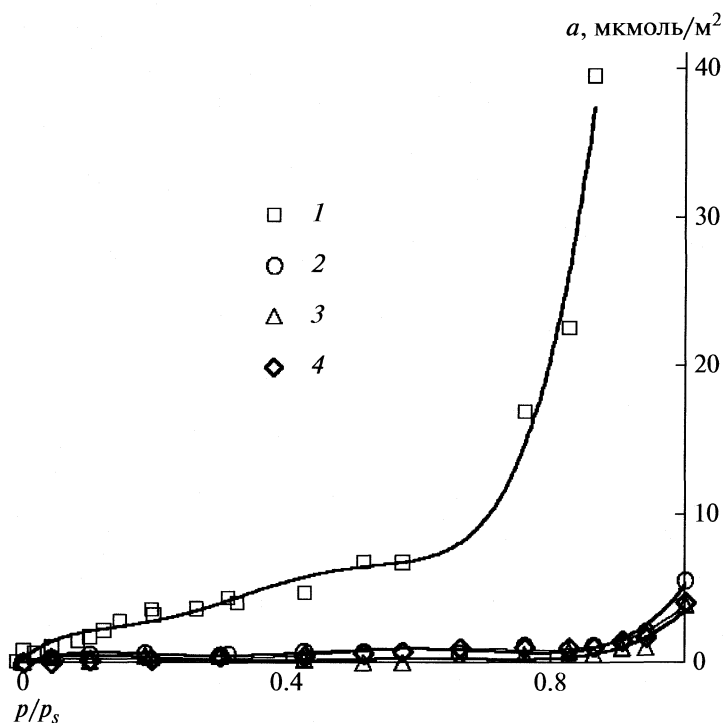


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров воды на исходном кремнеземе и модифицированных образцах при 298 К; 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{CF}_3$ , 3 – OMS-1, 4 – OMS-2.

возможны изменение его структуры и создание некоторого дополнительного объема. В частности, о разрушении привитого слоя под влиянием адсорбирующихся молекул разной природы сообщается в работах [31, 32]. Следует отметить, что отсутствие подобного эффекта на образце OMS-1 подтверждает ранее сделанный вывод о заметно большей концентрации крупных “арок” на поверхности OMS-2, что облегчает заполнение внутреннего объема привитого слоя.

Для всех ХМК происходит смещение точки начала возможной капиллярной конденсации в сторону более высоких значений  $p/p_s$  относительно исходного носителя. Очевидно, что такое направление смещения не может быть связано с уменьшением размера пор исходного широкопористого образца после модифицирования и является результатом лиофобизации, которая, приводя к ухудшению смачивания поверхности ХМК углеводородами, ограничивает и осложняет процесс капиллярной конденсации.

Прямое измерение адсорбции паров воды на поверхности ХМК в широком интервале заполнений (до  $p/p_s \rightarrow 1$ ), позволяет оценить гидрофобные и защитные свойства модифицирующих покрытий по отношению к влажной атмосфере. С целью проверки стабильности свойств модифицированной поверхности в работе сопоставлены две серии измерений адсорбции воды на образцах OMS-2,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , причем вторая

серия осуществлялась после длительного выдерживания (в течение 4-х месяцев) материалов в насыщенных парах воды.

Исходный кремнезем – широкопористый силохром – относится к гидрофобно-гидрофильным адсорбентам. Степень гидроксирования промышленных силохромов колеблется в широких пределах, что находит свое отражение в величинах площади, занимаемой молекулой воды в монослое, которая меняется от 0.25 до 0.78  $\text{nm}^2$  [32]. В результате длительной экспозиции исходного силохрома во влажной атмосфере в серии 2 адсорбция воды превышает аналогичные значения для серии 1 во всем интервале значений  $p/p_s$  – от 0 до  $\approx 1$ . Это свидетельствует о дополнительном гидроксировании поверхности силохрома, причем данному процессу может способствовать разрушение коагуляционно-конденсационных контактов между отдельными первичными частицами силохрома [31, 32].

Расчеты удельной поверхности  $s_{\text{уд}}$  с использованием уравнения БЭТ по изотермам адсорбции азота, бензола и воды на  $\text{SiO}_2$  приводят к следующим результатам:

Адсорбция	$\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{O}$ (серия 1)	$\text{H}_2\text{O}$ (серия 2)
$s_{\text{уд}}, \text{m}^2/\text{г}$	100	98	48	58

Значения  $s_{уд}(C_6H_6)$  и  $s_{уд}(N_2)$  хорошо совпадают, а  $s_{уд}(H_2O)$  значительно ниже, как в первой, так и во второй серии. Такие же результаты наблюдаются и для объемов пор. Как  $s_{уд}(H_2O)$ , так и  $V_{\Sigma}(H_2O)$  возрастают при переходе от первой ко второй серии, однако остаются в  $\sim 2$  раза ниже соответствующих величин для бензола на  $SiO_2$ . В этом отражаются особенности механизма адсорбции воды на гидрофильно-гидрофобных поверхностях, молекулы которой в первую очередь адсорбируются только на гидрофильных центрах. Величины емкости монослоя при этом связаны не с истинной удельной поверхностью, а с концентрацией активных центров [32]. Расчет площадки, занимаемой молекулой воды в условном монослое, проведенный в предположении, что истинная величина  $s_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ , дает значения, равные  $0.52 \text{ нм}^2$  для первой серии и  $0.43 \text{ нм}^2$  — для второй серии. Несмотря на довольно низкую концентрацию силанолов на поверхности силохрома, вода адсорбируется им достаточно активно. На рис. 6 представлены изотермы адсорбции воды исходным кремнеземом и ХМК (серия 1). Гидрофобизация поверхности всех образцов в результате модифицирования очевидна, причем в отличие от углеводородов, адсорбция воды на ХМК в области  $p/p_s \rightarrow 1$  крайне низка (табл. 5), уменьшаясь более чем в 10 раз по отношению к  $SiO_2$ .

Вторая серия измерений, проведенная после длительного нахождения ХМК в парах воды, мало отличается от первой. Можно отметить некоторый рост величин адсорбции воды, наиболее заметный на образце OMS-2. Как и в случае углеводородов, это, по-видимому, связано с разрыхлением привитого слоя и изменениями его структуры, что облегчает проникновение молекул воды к силанольным группам носителя и сопровождается дополнительным гидроксильрованием его поверхности и соответствующим ростом адсорбции воды. В области  $p/p_s \rightarrow 1$  рост наблюдается для всех ХМК, однако адсорбция остается столь низкой (табл. 5), что изученные ХМК, очевидно, могут быть отнесены к супергидрофобным материалам, причем наибольшей устойчивостью по отношению к воде обладает образец с привитыми октильными группами.

Данные адсорбционного и газохроматографического исследований вполне удовлетворительно коррелируют между собой и дополняют друг друга при изучении свойств ХМК. На основании анализа данных ГХ и результатов адсорбции при малых давлениях можно сделать вывод, что в группе исследованных ХМК наиболее высокими экранирующими свойствами в отношении большинства молекул, способных к специфическим взаимодействиям, включая воду, обладает покрытие с привитыми октильными группами. В отличие от адсорбционно-статических измерений, ис-

следование модифицированных кремнеземов в условиях ГХ, т.е. чрезвычайно малых заполнений поверхности и высоких температур, позволяет выявить более тонкие различия в свойствах поверхностно-привитых соединений. В свою очередь, сочетание методов ИК-спектроскопии диффузного рассеяния и газовой хроматографии при изучении ХМК с неполярными октильными ( $C_8H_{17}$ ) и обладающими большим дипольным моментом трифторпропильными ( $CF_3$ ) группами, позволяют уточнить представление о механизме процессов адсорбции, связанных с появлением полярной  $CF_3$ -группы в модифицирующем покрытии.

Таким образом, проявление лиофобных свойств ХМК зависит не только от природы и плотности прививки модификаторов, влияющих на структуру привитого слоя, но и в значительной мере от природы взаимодействующих с поверхностью веществ и условий адсорбционного процесса, в частности, температуры и давления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00929а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 590 с.
3. Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J.M. et al. // Sci. 2007. V. 318. № 5856. P. 1618.
4. Roshchina T.M., Shonia N.K., Kazmina A.A. et al. // J. Chromatogr. A. 2001. V. 931. P. 119.
5. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3759.
6. Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 844. P. 225.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
8. Dong S., Brendle M., Donnet J.B. // Chromatographia. 1989. V. 28. № 9/10. P. 469.
9. Боровков В.Ю. Природа и свойства кислотных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: Дис. ... докт. хим. наук: М.: Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 1988. 336 с.
10. Kustov L.M. // Topics in Catalysis. 1995. V. 4. P. 131.
11. Исирикян А.А., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 9. С. 21.
12. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 176–178.

13. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Никольская А.Б. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 165.
14. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Зубарева Н.А., Фадеев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1650.
15. *Осипов О.А., Минкин В.И.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 414 с.
16. *Fadeev A.Y.* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. by P. Somasundaran. N. Y.: Taylor & Francis, 2006. P. 2854.
17. *Ma M., Hill R.M.* // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2006. V. 11. P. 193.
18. *Рощина Т.М., Кузнецова Т.А., Лагутова М.С., Толмачев А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 4. С. 230.
19. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С., Фадеев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 470.
20. *Фадеев А.Ю., Соболева О.А., Сумм Б.Д.* // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 243.
21. *Barriet D., Lee. T.R.* // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2003. V. 8. P. 236.
22. *Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al.* // J. Coll. Interface Sci. 2002. V. 254. № 1. P. 39.
23. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. С. 110–143, 179–246.
24. *Haney M.A., Franklin J.L.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 4328.
25. *Medin A.S., Borovkov V.Yu., Kazansky V.B. et al.* // Zeolites. 1990. V. 10. P. 668.
26. *Angell C.L., Howell M.V.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2551.
27. *Purcell K.F., Grado R.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 919.
28. *Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al.* // Adsorption Sci. Technology. 2001. V. 19. № 4. P. 291.
29. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1282.
30. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. и др.* // Там же. 2009. Т. 83. № 2. С. 361.
31. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 662.
32. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В.* // Там же. 2005. Т. 67. № 5. С. 702.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ  
СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ В СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ  
НЕМАТИЧЕСКИХ 4-ЭТИЛОКСИ-4'-( $\omega$ -ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)АЗО-  
И АЗОКСИБЕНЗОЛОВ

© 2010 г. С. А. Кувшинова\*, Д. С. Фокин\*, К. М. Литов\*, В. А. Бурмистров\*\*, О. И. Койфман\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

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

E-mail: burmistrov@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.08.2009

Методом газовой хроматографии изучено удерживание изомеров ксилола, метиланизола и лутидина в стационарных фазах на основе нематических 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)азобензола, 4-этилокси-4'-(3-гидроксипропилокси)азоксибензола и 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)азоксибензола. Предложена термодинамическая трактовка структурной селективности жидкокристаллических фаз исследуемых соединений.

Мощным инструментом в практике контроля производства, а также в различных физико-химических исследованиях является газовая хроматография. Жидкие кристаллы (ЖК) относятся к числу универсальных сорбентов благодаря сочетанию специфической селективности разделения структурных изомеров и регулируемой в значительных пределах сорбционной емкости [1].

Известно [2], что одним из наиболее селективных жидких кристаллов, используемым в хроматографии, является 4,4'-метоксиэтоксизоксибензол (МЭАБ), имеющий максимальный фактор структурной *мета-пара*-селективности (ксилолы) по Херингтону в нематической фазе, равный 1.13. Это позволяет разделять изомеры ксилолов на насадочной колонке длиной 1 м, чего зачастую не удается добиться на традиционных капиллярных колонках длиной 10–15 м. В то же время такой селективности недостаточно для газохроматографического анализа некоторых многокомпонентных смесей. Использование супрамолекулярного фактора структурной селективности [3, 4] позволяет эффективно аналитически разделять как изомеры ксилола, так и более высококипящие соединения, например *n*- и *m*-крезолы, *n*- и *m*-метиланизолы, 3,4- и 3,5-лутидины и др. Это обуславливает интерес к жидкокристаллическим соединениям родственной МЭАБ структуры, способным к самосборке за счет специфических взаимодействий активных терминальных заместителей.

В связи с этим целью работы явилось изучение селективных и сорбционных свойств стационарных фаз на основе нематических азо- и азоксибензолов с активными гидроксилсодержащими заместителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, структурная и мезоморфная идентификация исследуемых жидких кристаллов приведены в работе [5].

*Методика проведения газохроматографического эксперимента.* Необходимым условием для получения истинных термодинамических величин методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) является количественный учет адсорбционных взаимодействий растворенного вещества с поверхностями раздела газ–неподвижная фаза и неподвижная фаза–твердый носитель. При толщине пленки мезогена на поверхности инертного носителя равной 1000 Å поверхностные эффекты на границе раздела твердое тело–жидкий кристалл отсутствуют. Необходимая толщина пленки была достигнута путем нанесения жидких кристаллов в количестве 15% от массы носителя. Для проверки предположения о том, что адсорбция на границе раздела газ–жидкая фаза отсутствует, были проведены опыты при различном содержании мезогенов в колонке. В результате чего было установлено, что удельный удерживаемый объем практически не зависит от концентрации мезогена. Отсюда следует, что измеряемые нами удельные удерживаемые объемы в исследуемых системах сорбент–сорбат характеризуют именно процесс растворения в массе жидкого кристалла.

При изучении свойств мезоморфных веществ методом ГЖХ целесообразнее использовать практически инертные твердые носители, которые не изменяют существенно свойств жидкого кристалла и не оказывают влияния на ориентацию его молекул в объеме жидкой стационарной фазы. В связи с этим в нашем эксперименте использовал-

ся инертный диатомитовый носитель марки Chromaton N-AW с удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц  $0.40\text{--}0.63 \text{ мм}$ .

Неподвижную жидкую фазу готовили следующим образом: навеску мезоморфного вещества растворяли в этиловом эфире, добавляли к известному количеству твердого носителя и нагревали на водяной бане при перемешивании до полного испарения растворителя. Для удаления следов этилацетата или этанола из насадки, ее сушили 6 часов в вакуумном шкафу при  $100^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 2 Торр. Далее насадку помещали в колонку из нержавеющей стали и кондиционировали 6 ч в потоке гелия при максимальной температуре опыта. Было приготовлено семь колонок размером  $1 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ . Масса носителя в колонках составляла  $3.2 \pm 0.2 \text{ г}$ . Неизменность состава неподвижной жидкой фазы в колонке контролировали взвешиванием после каждой серии опытов.

Времена удерживания сорбатов измеряли на газовом хроматографе "Chrom-5" (ЧССР) с пламенно-ионизационным детектором при чувствительности, обеспечивающей регистрацию ионизационного тока  $3.2 \times 10^{-10} \text{ А}$ . Измерения проводили в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла  $\pm 0.1 \text{ К}$ . Градиент температуры по объему воздушного термостата прибора не превышал  $\pm 0.1 \text{ К}$ . Температуры испарителя и детектора устанавливали на  $10^\circ\text{C}$  выше температуры колонки. В качестве газа-носителя использовали гелий с содержанием основного вещества 99.99%. Расход гелия поддерживали в пределах  $55\text{--}60 \text{ мл/мин}$ , измеряя его пенным расходомером. Замеры расхода выполняли при каждой температуре опыта по окончании определения времени удерживания сорбата. Давление гелия на входе измеряли тензметрическим манометром с точностью  $\pm 1\%$ . Давление на выходе, равное атмосферному, определяли барометром ВР-52 с ценой деления  $0.5 \text{ мм рт. ст.}$

Для того чтобы условия эксперимента соответствовали предельному разбавлению, а концентрация сорбата линейному участку изотермы распределения, в колонку вводили малые – не более  $0.1 \text{ мкл}$  – объемы сорбатов. Применяли шприц объемом  $1 \text{ мкл}$  (Hamilton, Швейцария). "Мертвое" время удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более  $\pm 0.01 \text{ с}$ . Опыт повторяли не менее 5 раз, отклонение от среднестатистического значения составляло не более  $\pm 0.5\%$ .

*Расчет физико-химических величин.* Первичной расчетной информацией для получения термодинамических параметров растворения мезозогенов по данным газохроматографического эксперимента служили величины удельных удерживаемых

объемов сорбатов на исследуемых мезозогенах, которые вычисляли по известному выражению [6]:

$$V_g^T = \frac{t_R - t_0}{m} F \frac{3(p_{\text{вх}}/p_{\text{атм}})^2 - 1}{2(p_{\text{вх}}/p_{\text{атм}})^3 - 1} (1 - p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{атм}}) \frac{T}{T_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где  $\tau_R, \tau_0$  – времена удерживания сорбата и метана соответственно,  $F$  – расход гелия,  $p_{\text{вх}}$  – давление гелия на входе,  $p_{\text{атм}}$  – атмосферное давление,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного пара воды при температуре пенного измерителя расхода  $T_{\text{пр}}$ ,  $T$  – температура колонки,  $m$  – масса жидкокристаллической стационарной фазы.

Из полученных значений  $V_g^T$  рассчитаны коэффициенты активности  $\gamma^\infty$  немезоморфного вещества при бесконечном разбавлении:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \frac{RT}{V_g^T p^0 M} - \frac{p^0 B_{22}}{RT}, \quad (2)$$

$p^0$  – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки,  $M$  – молекулярная масса мезозогена,  $B_{22}$  – второй вириальный коэффициент немезозогена.

Давление насыщенного пара немезозогена рассчитывали по уравнению Антуана:

$$\ln p^0 = A - B/(T + C). \quad (3)$$

Для полярных молекул  $B_{22}$  определяли по уравнению Веттера:

$$\frac{B_{22} p_c}{RT_c} = g^{(0)} + \omega g^{(1)} + \omega_p g^{(2)}, \quad (4)$$

$$g^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3}, \quad (5)$$

$$g^{(1)} = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.50}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3} - \frac{0.0073}{T_r^8}, \quad (6)$$

$$g^{(2)} = 0.1042 - \frac{0.2717}{T_r} + \frac{0.2388}{T_r^2} - \frac{0.0716}{T_r^3} + \frac{0.00015}{T_r^8}, \quad (7)$$

$$\omega_p = \frac{T_B^{1.72}}{M} - 263, \quad (8)$$

где  $T_B$  – нормальная температура кипения растворенного вещества,  $M$  – молекулярная масса сорбата.

Коэффициент активности связан с избыточной молярной энергией Гиббса следующим соотношением:

$$G^E = RT \ln \gamma^\infty \quad (9)$$

или с учетом уравнения Гиббса

$$RT \ln \gamma^\infty = H^E - TS^E. \quad (10)$$

Избыточные парциальные молярные энтальпии  $H^E$  и энтропии  $S^E$  получены из графиков зависимостей  $\ln \gamma^\infty$  от обратной температуры. Из зависимостей  $\ln V_g^T = f(273/T)$  определены парци-

альные молярные энтальпии  $\Delta_{\text{soln}}H^\infty$  *n*-алканов и *n*-спиртов в бинарных смесях при бесконечном разбавлении:

$$\Delta_{\text{soln}}H^\infty = -Rd(\ln V_g^T/T)/d(1/T). \quad (11)$$

С использованием значений  $\Delta_{\text{soln}}H^\infty$  и  $H^E$  по уравнению

$$\Delta_{\text{vap}}H = H^E - \Delta_{\text{soln}}H^\infty \quad (12)$$

рассчитаны энтальпии испарения чистых немезоморфных веществ  $\Delta_{\text{vap}}H$ . С целью проверки надежности экспериментальных данных полученные значения  $\Delta_{\text{vap}}H$  сопоставляли с энтальпиями испарения индивидуальных немезоморфных веществ, рассчитанными методом Халма и Стила:

$$\Delta_{\text{vap}}H^* = \Delta_{\text{vap}}ST. \quad (13)$$

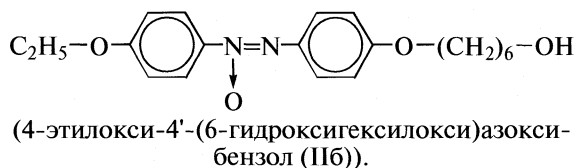
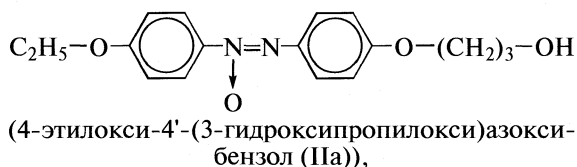
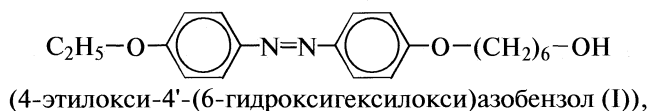
По имеющимся значениям  $S^E$ ,  $\Delta_{\text{soln}}H^\infty$  и  $H^E$  вычисляли парциальные молярные энтропии немезоморфных веществ:

$$\Delta_{\text{soln}}S^\infty = S^E - \frac{H^E - \Delta_{\text{soln}}H^\infty}{T}. \quad (14)$$

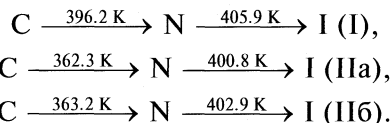
Погрешность определения термодинамических параметров сорбции составляла не более 4%.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве стационарных фаз в работе изучены следующие соединения:



Мезогены проявляют нематический мезоморфизм, температуры фазовых переходов приведены ниже (С – кристаллическая, N – нематическая, I – изотропно-жидкая фазы):



На основании проведенного газохроматографического эксперимента были рассчитаны удельные удерживаемые объемы ( $V_g^T$ ) тестовых немезоморфных сорбатов (*n*- и *m*-ксилолы, *n*- и *m*-метиланизолы, 3,4- и 3,5-лутидины), выбранных с учетом температурных пределов существования

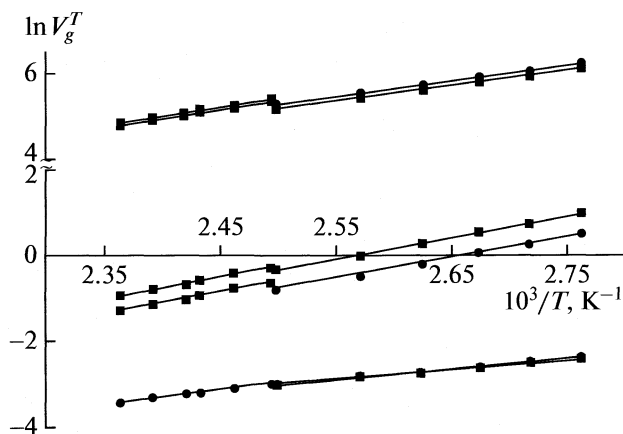


Рис. 1. Зависимости  $\ln V_g^T$  мезогена (IIa) от обратной температуры колонки.

мезофаз. Зависимости  $\ln V_g^T$  от обратной температуры колонки для мезогена (IIa) представлены на рис. 1. Для соединений I и IIб эти зависимости имеют аналогичный характер.

Для исследуемых нематических жидких кристаллов в температурных интервалах мезофаз наблюдается постепенное уменьшение удерживаемых объемов с ростом температуры, а фазовые переходы сопровождаются дискретностью характеристик удерживания. При этом значения температур фазовых переходов жидкокристаллических сорбентов, найденные методом газожидкостной хроматографии, удовлетворительно совпадают с данными, полученными методами поляризационной термомикроскопии и ДСК [5]. Незначительные отклонения связаны, по-видимому, с различиями в условиях проведения эксперимента.

Для оценки структурной селективности нематических фаз I и IIa, б рассчитывали отношения приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров ( $\alpha$ ). В табл. 1 представлены максимальные значения  $\alpha$  нематического и изотропно-жидкого состояний исследуемых жидких кристаллов.

Как и следовало ожидать, более длительное удерживание в объеме жидкокристаллической стационарной фазы характерно для геометрически анизотропных изомеров “инертных” сорбатов (*n*-ксилол, *n*-метиланизол), что связано с более эффективным встраиванием в структуру жидких кристаллов. Используя неподвижные фазы на основе исследуемых нематических мезогенов можно добиться полного разделения структурных изомеров лутидина. Проведенным экспериментом установлено, что способность к разделению выбранных пар изомеров органических соединений снижается в ряду жидких кристаллов: IIa > IIб > I. Снижение структурной селективности нематиче-

Таблица 1. Максимальные значения структурной селективности

Сорбат	Стационарная фаза I		Стационарная фаза IIa		Стационарная фаза IIб	
	N	I	N	I	N	I
<i>n</i> -, <i>m</i> -Ксилолы	1.04 (396.8 K)	1.01 (407.8 K)	1.07 (364.4 K)	1.01 (401.1 K)	1.07 (363.2 K)	1.01 (402.1 K)
<i>n</i> -, <i>m</i> -Метиланизолы	1.10 (396.4 K)	1.04 (405.9 K)	1.15 (367.2 K)	1.05 (401.3 K)	1.13 (364.2 K)	1.03 (405.3 K)
3,4-, 3,5-Лутидины	1.43 (396.7 K)	1.37 (406.8 K)	1.59 (362.9 K)	1.44 (402.2 K)	1.51 (364.7 K)	1.40 (403.7 K)

ской фазы при переходе от азоксибензола с коротким алифатическим заместителем (IIa) к гексил-оксизамещенным азокси-(IIб) и азобензолу (I) связано с тем, что ориентационная упорядоченность жесткого ядра молекулы жидкого кристалла намного выше, чем у терминальных алифатических заместителей [7, 8], что и приводит к преимущественному растворению сорбатов в зоне слабоупорядоченных терминальных заместителей. Кроме того, более высокая структурная селективность соединений II может быть связана с увеличением полярности молекул азоксибензолов за счет введения атома кислорода в мостиковую группу.

При анализе данных табл. 1 следует отметить существенные отличия сорбционного поведения изомерных лутидинов по сравнению с ксилолами и метиланизолами. Так, большее время удерживания характерно для менее анизотропного 3,4-лутидина по сравнению с 3,5-изомером. Этот факт, а также более высокие значения их коэффициентов селективности по сравнению с другими парами сорбатов и близость параметров  $\alpha$  в нематической и изотропной фазах могут означать, что для веществ, обладающих значительной основностью кроме чисто стерического фактора структурной селективности может проявляться и иной вклад,

обусловленный, в частности, специфическими взаимодействиями электронодонорного сорбата и протондонорным терминальным заместителем жидкокристаллической стационарной фазы.

Для оценки особенностей растворения структурных изомеров в исследуемых мезоморфных растворителях I и IIa, б проанализированы термодинамические характеристики, рассчитанные из температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов (рис. 1) и коэффициентов активности этих соединений (рис. 2) [6]. Результаты расчетов, приведены в табл. 2. Следует уточнить, что определенные методом ГЖХ избыточные парциальные молярные величины отражают изменение термодинамических параметров при растворении жидкого сорбата в жидком сорбенте, а парциальные молярные величины характеризуют переход сорбата из идеального газового состояния, в реальный раствор, где растворителем является жидкокристаллическая неподвижная фаза. Первые включают в себя не только энергию взаимодействия сорбат – сорбент но и энергию взаимодействия между молекулами сорбата, которая определяется величиной энтальпии парообразования. В связи с этим, наиболее полно о межмолекулярных взаимодействиях типа сорбат – сорбент можно судить по величинам парциальных молярных функций растворения в жидком кристалле. Парциальная молярная энтальпия ( $\Delta_{\text{soln}}H^\circ$ ) содержит вклады, обусловленные двумя типами взаимодействия сорбат – сорбент и сорбат – сорбат, следовательно при растворении различных немезогенов в данном ЖК  $\Delta_{\text{soln}}H^\circ$  может служить мерой относительной интенсивности взаимодействия типа сорбат – сорбент. Значения  $\gamma^\infty$  отражают особенности межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и растворителя, тонкие различия в химических свойствах и строении молекул компонентов раствора.

Более высокие значения (по абсолютной величине)  $\Delta_{\text{soln}}H^\circ$  *para*-изомеров ксилола и метиланизола вместе с более низкими коэффициентами активности свидетельствуют об усилении взаимодействия более анизотропного изомера, вследствие лучшего встраивания в матрицу ЖК. Это сопровождается заметным уменьшением парциальной молярной энтропии из-за ограничений трансляционной свободы. Следует отметить, что

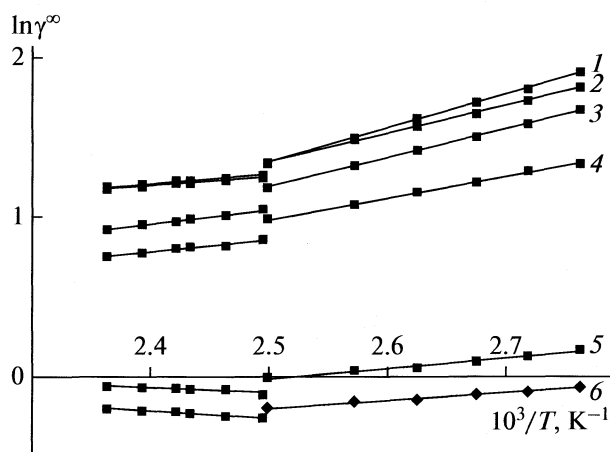


Рис. 2. Зависимости коэффициентов активности  $\gamma^\infty$  соединения (IIa) от обратной температуры: 1 – *m*-ксилол, 2 – *n*-ксилол, 3 – *m*-метиланизол, 4 – *n*-метиланизол, 5 – 3,5-лутидин, 6 – 3,4-лутидин.

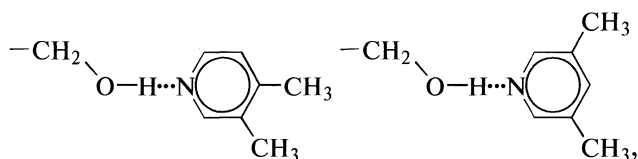


**Таблица 2.** Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропной фазах для мезогенов I, IIa и IIб при бесконечном разбавлении

Вещество	$\gamma^\infty$	$-\Delta_{\text{soln}}H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{soln}}S^\circ$ , Дж/(моль К)	$H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль К)	$G^\circ$ , кДж/моль
I, T = 399 К						
<i>m</i> -Ксилол	3.00	11.23	37.2	23.70	50.3	3.65
<i>n</i> -Ксилол	2.79	8.53	29.9	26.13	56.9	3.40
3-Метиланизол	2.46	13.73	41.9	28.29	63.4	2.98
4-Метиланизол	1.95	15.54	44.4	24.76	56.5	2.21
3,4-Лутидин	0.83	28.68	70.2	15.28	39.9	-0.62
3,5-Лутидин	0.95	19.79	49.1	23.27	58.8	-0.18
I, T = 411.2 К						
<i>m</i> -Ксилол	2.01	19.95	54.4	14.44	29.2	2.40
<i>n</i> -Ксилол	1.97	19.95	54.2	14.17	28.7	2.33
3-Метиланизол	1.74	27.82	72.2	13.62	28.5	1.81
4-Метиланизол	1.46	28.19	71.6	12.26	26.6	1.20
3,4-Лутидин	0.68	33.50	78.1	6.77	19.7	-0.88
3,5-Лутидин	0.76	34.97	84.6	5.96	16.8	-0.61
IIa, T = 373 К						
<i>m</i> -Ксилол	5.37	18.22	63.2	17.39	32.3	5.24
<i>n</i> -Ксилол	5.25	21.02	70.4	14.30	24.3	5.16
3-Метиланизол	4.69	27.57	86.5	15.43	28.8	4.78
4-Метиланизол	3.45	30.22	91.2	11.52	20.8	3.83
3,4-Лутидин	0.90	40.66	108.1	3.61	10.6	-0.33
3,5-Лутидин	1.12	38.42	104.0	5.07	12.6	0.36
IIa, T = 413 К						
<i>m</i> -Ксилол	3.53	28.51	79.5	3.94	-0.9	4.31
<i>n</i> -Ксилол	3.47	28.55	79.5	3.63	-1.5	4.26
3-Метиланизол	2.59	34.13	90.7	7.49	10.1	3.29
4-Метиланизол	2.17	35.00	91.3	5.54	6.9	2.67
3,4-Лутидин	0.82	43.55	103.8	-3.06	-8.2	-0.68
3,5-Лутидин	0.96	41.68	98.0	-4.09	-7.0	-0.16
IIб, T = 383 К						
<i>m</i> -Ксилол	2.18	18.95	56.0	16.86	37.5	2.49
<i>n</i> -Ксилол	2.07	20.75	60.3	14.77	32.4	2.32
3-Метиланизол	1.79	25.82	72.2	16.67	38.8	1.77
4-Метиланизол	1.38	28.25	76.6	12.84	30.74	1.02
3,4-Лутидин	0.57	41.25	102.9	1.36	8.4	-1.74
3,5-Лутидин	0.67	38.21	96.3	2.81	10.8	-1.16
IIб, T = 411.8 К						
<i>m</i> -Ксилол	1.63	25.46	65.4	8.08	16.1	1.61
<i>n</i> -Ксилол	1.61	25.32	64.9	7.98	15.9	1.57
3-Метиланизол	1.34	30.75	77.5	10.75	23.1	0.71
4-Метиланизол	1.10	31.81	78.7	8.54	19.3	0.13
3,4-Лутидин	0.51	41.61	96.9	-1.39	0.8	-2.28
3,5-Лутидин	0.59	39.82	92.6	-0.98	0.7	-1.81

подобный термодинамический компенсационный эффект имеет универсальный характер. При переходе от нематической к изотропной фазе различия в термодинамике сорбции изомеров ксилола и метиланизола нивелируются, вследствие потери ориентационной упорядоченности и стерической жесткости стационарной фазы.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что несмотря на близость молекулярной геометрии и объема молекул всех используемых сорбатов абсолютные значения  $\Delta_{\text{soln}} H^\circ$  для лутидинов значительно выше в обеих фазах ЖК I–II, а различия у 3,4- и 3,5-изомеров сохраняются не только в нематической, но и в изотропной фазах. Это может быть обусловлено существенным вкладом межмолекулярной водородной связи. При таком способе встраивания в стационарную фазу стерические преимущества приобретает не наиболее геометрически анизотропный 3,5-лутидин, а 3,4-изомер:



что находит вполне логичное отражение как в термодинамике сорбции (меньшие значения  $\gamma^\infty$ , большие  $|\Delta_{\text{soln}} H^\circ|$  и  $|\Delta_{\text{soln}} S^\circ|$ ), так и в более длительном удерживании менее анизотропного изомера в нематической и изотропной фазах протонодонорного ЖК. Учитывая высокие значения  $\alpha$  лутидинов (табл. 1), подобный супрамолекулярный вклад в структурную селективность стационарных фаз может иметь существенное значение в газовой хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20 “Создание и совершенствование эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00556а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 352.
2. Егорова К.В., Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 6. С. 3.
3. Кувшинова С.А., Фокин Д.С., Бурмистров В.А. и др. 4-(4-цианопенил)-4'-(4-гидроскигексилокси)-бензилиденанилин, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии // Патент РФ № 2339616. 27.11.2008. Бюл. № 33.
4. Бурмистров В.А., Кувшинова С.А., Фокин Д.С. и др. 4-Цианфениловый эфир 4[4'(2-гидроскиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии. // Патент РФ № 2323208. 27.04.2008. Бюл. № 12.
5. Кувшинова С.А., Литов К.М., Новиков И.В., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. № 2(28). С. 45.
6. Лейбниц Э., Штруппе Х.Т. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1988. 510 с.
7. Гребенкин К.В., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
8. Александрыйский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 10–12. С. 90.

УДК 543.544

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ КРУГОВОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
НА ПЛАСТИНКАХ С ЗАКРЫТЫМ АДсорбЦИОННЫМ СЛОЕМ

© 2010 г. В. Г. Березкин, А. В. Чаусов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.11.2009 г.

Предложены новые варианты круговой тонкослойной хроматографии (угловая и боковая ТСХ) с закрытым сорбционным слоем, проведено их изучение и сравнение с традиционными методами линейной и круговой ТСХ. Показано, что применение закрытого слоя в новых вариантах круговой хроматографии позволяет уменьшить продолжительность разделения (15–20%), при этом эффективность разделения незначительно уменьшается. Показана возможность применения ТСХ с закрытым слоем сорбента для определения легколетучих соединений.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом жидкостной хроматографии. На практике, в основном, используется линейный вариант ТСХ, хотя для решения некоторых задач целесообразно использовать также и круговую ТСХ [1, 2]. Важной особенностью круговой ТСХ, как известно, является более высокая эффективность разделения, что достигается организацией на пластинке ТСХ градиента скорости распространения подвижной фазы, в результате чего верхняя часть зоны разделяемых компонентов движется медленнее, чем нижняя граница зоны. Это приводит к сжатию (концентрированию) зон соединений в направлении движения фронта подвижной фазы. Однако более широкое использование круговой ТСХ ограничено, по нашему мнению, недостаточным развитием этого метода, фактически используется только один вариант круговой ТСХ. Недавно нами были предложены новые варианты круговой ТСХ: боковая и угловая ТСХ, в которых подвижная фаза подается не в центр пластинки ТСХ, как в известном варианте круговой ТСХ [1, 2], а сбоку или в углу квадратной пластинки ТСХ (рис. 1). Новые варианты круговой ТСХ характеризуются более высокими показателями эффективности, но обладают несколько большей продолжительностью разделения (по сравнению с традиционным линейным вариантом элюирования) [3].

Ранее нами были предложены и изучены новые варианты ТСХ с закрытым слоем сорбента (ТСХ-ЗС), которые по сравнению с традиционным методом ТСХ с открытым слоем сорбента (ТСХ-ОС) характеризуется более высокой скоростью движения подвижной фазы по пластинке [4–6]. Поэтому представлялось целесообразным

изучить новые варианты круговой ТСХ с закрытым сорбционным слоем.

В данной статье рассмотрены результаты изучения новых нетрадиционных вариантов круговой ТСХ (угловой и боковой) с закрытым сорбционным слоем сорбента, а также проведено сравнение с традиционным вариантом круговой ТСХ с открытым слоем сорбента [3].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наше исследование проводилось на пластинках “Merck” Silica gel 60 (Германия) на алюминиевой подложке размером 20 × 20 см, которые предварительно разрезали до размера 10 × 10 см. В качестве подвижной фазы применяли толуол (“ч.д.а.”). В качестве смеси для разделения использовали смесь красителей для толуола: сибя-Ф II, индофенол, ариабел красный, судан синий, судан II и диметил-аминоазобензол (в равном соот-

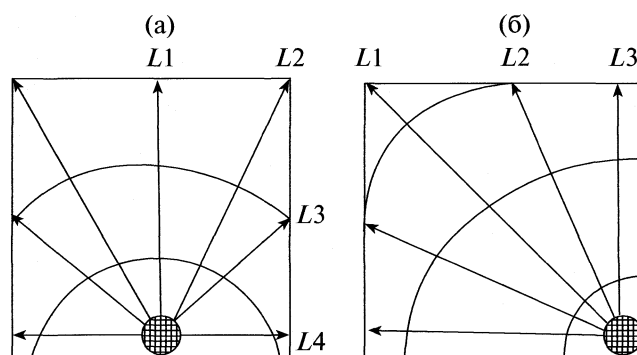


Рис. 1. Нетрадиционные варианты круговой ТСХ. Заштрихованное пространство – расположение точки подачи подвижной фазы на пластинку,  $L$  – направление движения подвижной фазы по пластинке: а – “угловая” ТСХ, б – “боковая” ТСХ.

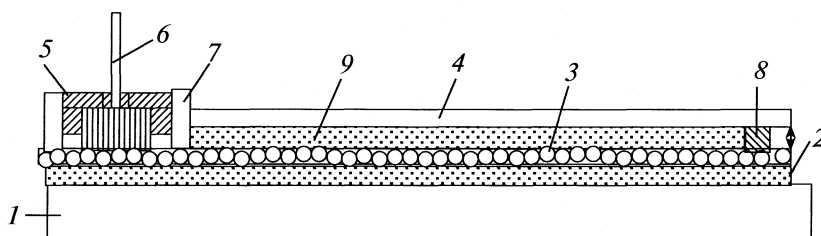


Рис. 2. Схема используемого устройства для реализации новых вариантов круговой ТСХ: 1 – основание, 2 – подложка пластинки ТСХ, 3 – сорбционный слой пластинки ТСХ, 4 – защитное стекло, 5 – круглый питатель, 6 – капилляр для подачи подвижной фазы, 7 – стеклянное кольцо, 8 – опора для защитного стекла, 9 – полимерное уплотнение.

ношении). Для обработки полученных хроматограмм использовали видеоденситометр и программное обеспечение “Сорбфил” (“ИМИД”, Россия, ТУ 4436-003-16943778-99, погрешность определения характеристик разделения 5%).

Для проведения экспериментов нами было использовано простое по конструкции стеклянное устройство с горизонтально расположенной пластинкой, разработанное ранее [7]. Схема питателя и всего устройства для осуществления кругового элюирования представлена на рис. 2. Важную функцию в данном устройстве выполняет круговой питатель 5, с помощью которого элюент подается на пластинку ТСХ, образуя фронт подвижной фазы круговой формы. Внутри питателя располагается фазоёмкий материал (фильтровальная бумага).

Пластинку ТСХ 2 располагали на основании камеры 1. Круглый питатель 5 устанавливается через стеклянное кольцо 7 (трубку), которое вклеено в защитное стекло 4, на пластинку ТСХ. Следует отметить, что возможна установка питателя в любую область используемой пластинки ТСХ (рис. 2). Подвижная фаза (ПФ) подается в питатель из небольшой емкости (5–25 мл) по гибкому капилляру 6 из плавленного оксида кремния (внутренний диаметр 0.32 мм). Для организации закрытого слоя на сорбционный слой пластинки накладывали полимерное (тефлоновое) уплотнение, и затем прижимали с помощью защитного стекла 4 и зажимов (на рис. 2 не показаны). В случае открытого слоя расстояние между адсорбционным слоем пластинки ТСХ и защитным стеклом составляло 2 мм, что достигается использованием четырех опор 8 [2, 3].

Первоначальная подготовка камеры к эксперименту заключается в проведении одного “холостого” опыта, который проводится без нанесения пробы на пластинку ТСХ и необходим для равномерного смачивания материала питателя элюентом. ПФ подают в питатель по капилляру, используя небольшое избыточное давление резиновой груши. При этом подвижная фаза заполняет весь объем питателя. Вначале элюент смачивает ближайшие области адсорбционного слоя пластинки,

расположенные в зоне питателя, а затем распространяется по слою адсорбента.

Традиционный линейный вариант элюирования осуществляли в обычной камере для восходящей ТСХ для пластинок 10 × 10 см. При традиционной круговой ТСХ ПФ подавали в центр пластинки ТСХ.

При проведении экспериментов для получения характеристик движения фронта элюента измеряли время достижения фронтом ПФ по пластинке ТСХ каждой сантиметровой отметки на пластинке ТСХ и рассчитывали следующие величины:  $R_f$  – подвижность и  $N$  – число теоретических тарелок (с помощью программного обеспечения “Сорбфил”). Расстояние от линии старта до линии финиша составляло 8 см для всех используемых вариантов ТСХ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении данного исследования были использованы две нетипичные схемы расположения точки питания на пластинке ТСХ, которые показаны на рис. 1 [3]. Для реализации нетрадиционных вариантов круговой ТСХ, точку питания пластинки размещали в углу пластинки ТСХ – угловой вариант ТСХ, и в середине одной из сторон пластинки ТСХ – боковой вариант ТСХ (см. рис. 1).

Поскольку разрешение пропорционально  $\sqrt{L}$ , где  $L$  – длина “колонки” [8], то реальное разрешение в традиционном варианте круговой хроматографии меньше, чем в варианте использования для разделения всей пластинки. Организация градиента скорости в случае новых вариантов круговой ТСХ также приводит к увеличению эффективности разделения. Таким образом, сочетание в новых вариантах круговой ТСХ вышеупомянутых достоинств в конечном счете приводит к значительному увеличению эффективности разделения.

Нетрадиционные варианты круговой ТСХ отличаются тем, что при движении разделяемых соединений по некоторым трекам закономерности движения подвижной фазы близки к линейной ТСХ (например, трек  $L3$  и  $L4$ ), а по другим (например,  $L1$  и  $L2$ ) – к круговой ТСХ. В данных схе-

мах расположения точки питания на пластинке ТСХ (рис. 1) можно выделить несколько основных направлений движения фронта подвижной фазы: в случае боковой ТСХ – это четыре направления, а в угловой ТСХ – три. Данное утверждение подтверждено нами экспериментально. По полученным данным можно заключить, что при использовании новых вариантов круговой ТСХ наибольшая эффективность разделения достигается при разделении в направлениях *L1* и *L2* (как в случае угловой, так и боковой ТСХ), которые характеризуются максимальной длиной пробега подвижной фазы (максимально до 12 см); по динамике движения фронта подвижной фазы данные направления ближе к традиционному варианту круговой ТСХ. Направления *L3* и *L4* (в случае угловой только *L3*) обладают меньшей эффективностью разделения, так как расстояние для разделения меньше, чем для направлений 1 и 2; и по динамике движения фронта подвижной фазы данные направления ближе к традиционной линейной ТСХ.

Экспериментально полученные при работе данные для новых вариантов круговой ТСХ с закрытым сорбционным слоем сравнивали с данными, полученными для линейного и традиционного кругового элюирования с закрытым слоем, а также с данными при использовании открытого слоя сорбента. Применение закрытого слоя сорбента в ТСХ позволило резко снизить испарение подвижной фазы с пластинки, а также уменьшить продолжительность разделения при сравнении со временем разделения при открытом слое сорбента. В результате исследования получены следующие характеристики движения ПФ при использовании закрытого слоя сорбента для различных вариантов ТСХ (рис. 3). Как следует из графиков, приведенных на рис. 3, угловая и боковая ТСХ занимают промежуточное место между традиционной круговой и линейной ТСХ. Эти варианты можно рассматривать как гибридные варианты различных вариантов ТСХ.

Из приведенных данных следует, что линейный вариант элюирования с закрытым сорбционным слоем характеризуется наименьшим временем разделения (18.4 мин), традиционный круговой – наибольшим (52.3 мин). В угловом (30.0 мин) и боковом (33.4 мин) вариантах ТСХ с закрытым слоем при одинаковом значении величины  $Z_f$  фронт ПФ движется быстрее, чем в традиционной круговой ТСХ на 74 и 57% соответственно; но медленнее, чем в линейной ТСХ на 39 и 42% соответственно. Зависимость движения фронта подвижной фазы от времени в новых вариантах ТСХ описывается с помощью уравнения  $Z_f^2 = kx + b$  [1, 2], где  $Z_f$  – положение фронта подвижной фазы на пластинке, которое равно расстоянию между линией поступления подвижной фазы на пластинку от источника питания и положением фронта подвижной фа-

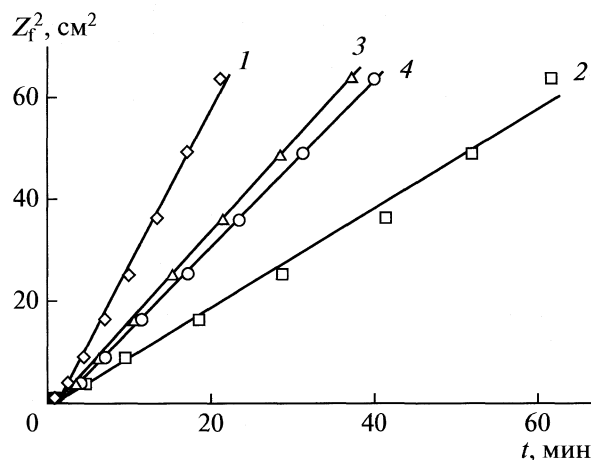


Рис. 3. Сравнение продолжительности движения фронта ПФ новых вариантов круговой ТСХ с традиционными вариантами в условиях закрытого слоя сорбента: 1 – линейная ТСХ, 2 – круговая ТСХ, 3 – угловая ТСХ, 4 – боковая ТСХ.

зы на пластинке;  $t$  – продолжительность эксперимента;  $k$  – константа скорости (с увеличением  $k$  скорость движения фронта ПФ увеличивается);  $b$  – постоянная.

Для сравнения характеристик, полученных при использовании закрытого слоя сорбента, были выполнены эксперименты с открытым слоем сорбента для всех используемых вариантов элюирования. Использование открытого слоя сорбента характеризуется теми же закономерностями, что и применение закрытого слоя сорбента. Так продолжительность разделения для углового (37.2 мин) и бокового (39.9 мин) вариантов ТСХ больше, чем продолжительность разделения при линейном режиме подачи (21.1 мин) на 43 и 47% соответственно, но меньше, чем для традиционной круговой ТСХ (62 мин) на 66 и 55% соответственно.

Одной из важнейших характеристик разделения в ТСХ является эффективность хроматографического процесса. Результаты по эффективности разделения, полученные при использовании нетрадиционных вариантов круговой ТСХ с закрытым сорбционным слоем, приведены в табл. 1. Угловой и боковой варианты элюирования с закрытым слоем характеризуются большей эффективностью разделения, чем линейный вариант проявления, но несколько хуже, чем в традиционной круговой ТСХ. Так, например, средняя эффективность разделения по всем используемым соединениям в угловом варианте ТСХ с закрытым слоем превышает эффективность разделения при линейном варианте ТСХ в 2.5 раза, в боковом варианте ТСХ – в 2.4 раза, а в традиционном круговом варианте ТСХ – в 2.7 раза. Это объясняется тем, что в круговых методах элюирования на пластинке реализуется естественный

**Таблица 1.** Сравнение эффективности ( $N$  – число теоретических тарелок) новых вариантов круговой ТСХ с традиционными методами ТСХ при использовании закрытого и открытого слоя сорбента (ЗС – закрытый слой сорбента, ОС – открытый слой сорбента)

Соединение	Традиционные методы ТСХ				Новые методы круговой ТСХ			
	Линейная ТСХ		Круговая ТСХ		Угловая ТСХ		Боковая ТСХ	
	ЗС	ОС	ЗС	ОС	ЗС	ОС	ЗС	ОС
Смба-Ф II	144	136	412	488	364	422	323	415
Индофенол	412	354	768	796	786	745	751	718
Ариабел красный	521	532	1410	1400	1270	1320	1210	1290
Судан синий	648	618	1780	1940	1760	1890	1720	1740
Судан II	856	877	2080	2980	1930	3070	1870	2880
Диметиламиноазобензол	1030	980	3360	5090	3160	4920	3040	4880
	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>2.7</i>	<i>3.4</i>	<i>2.5</i>	<i>3.2</i>	<i>2.4</i>	<i>3.1</i>

Примечание. Курсивом выделены значения средней эффективности разделения по всем соединениям в треке по отношению к линейной ТСХ,  $N_x/N_{\text{лин}}$ .

градиент скорости движения элюента. Данное явление, в основном, обуславливает большую эффективность разделения, полученную при использовании круговых методов элюирования по сравнению с линейной ТСХ.

При рассмотрении эффективности разделения хроматографируемых соединений при использовании открытого слоя сорбента (табл. 1) можно заключить, что для круговых вариантов проявления эффективность разделения хроматографируемых соединений значительно превышает эффективность разделения в линейном режиме подачи. Так, средняя эффективность разделения в боковой ТСХ превышает эффективность разделения в линейном варианте в 3.1 раза, в угловой ТСХ – в 3.2 раза, а в круговой ТСХ – в 3.4 раза. В целом наблюдаются те же закономерности разделения, что и при использовании открытого слоя сорбента.

**Таблица 2.** Сравнение хроматографических характеристик для вариантов ТСХ с закрытым слоем сорбента по отношению к тем же вариантам с открытым слоем для различных вариантов элюирования

Характеристика метода	Традиционные методы ТСХ		Новые методы круговой ТСХ	
	Линейная ТСХ	Круговая ТСХ	Угловая ТСХ	Боковая ТСХ
$t_{3C}/t_{OC}$	0.87	0.85	0.84	0.81
$N_{3C}/N_{OC}$	1.05	0.85	0.84	0.85

Обозначения:  $t_{3C}/t_{OC}$  – отношение времен разделения в варианте с закрытым сорбционным слоем ( $t_{3C}$ ) к варианту с открытым сорбционным слоем ( $t_{OC}$ ),  $N_{3C}/N_{OC}$  – отношение средней эффективности разделения в варианте с закрытым сорбционным слоем ( $N_{3C}$ ) к варианту с открытым сорбционным слоем ( $N_{OC}$ ).

Сравнение полученных данных для закрытого слоя с данными для открытого слоя сорбента приведено в табл. 2. Сравнение проводили при использовании в качестве ПФ толуола. Отметим, что при одинаковом варианте проявления (рассматриваем только влияние закрытого слоя сорбента на основные характеристики хроматографического процесса), использование закрытого слоя приводит к сокращению продолжительности разделения в среднем на 15% при использовании любого из использованных вариантов проявления. Например, для линейного элюирования уменьшение времени эксперимента составляет 13%, а для углового варианта ТСХ – 19%, при этом происходит уменьшение эффективности разделения для всех вариантов круговой ТСХ на 15%. Однако, учитывая большую эффективность разделения характерную для круговых вариантов, данными потерями вполне можно пренебречь.

Полученные характеристики для новых вариантов круговой ТСХ с закрытым слоем сравнивали с характеристиками для традиционных вариантов ТСХ как с открытым, так и закрытым слоем сорбента. Общая оценка хроматографических характеристик приведена в табл. 3. Все полученные характеристики для нетрадиционных методов круговой ТСХ в таблице отнесены к соответствующим данным для линейной ТСХ с открытым слоем. При сравнении новых вариантов круговой ТСХ с линейным режимом проявления можно заключить, что угловой и боковой варианты элюирования как при использовании открытого, так и закрытого слоя сорбента характеризуются большей эффективностью разделения по всем соединениям, в среднем число теоретических тарелок больше в 3,2 и 3,1 раза при открытом сорбционном слое, и в 2,6 и 2,5 раза при закрытом сорбционном слое. Продолжительность разделения при

использовании закрытого слоя для углового варианта ТСХ (по отношению к линейной ТСХ с открытым слоем) снижается с 43 до 30%, для бокового варианта ТСХ – с 47 до 36%.

Рассматривая использование закрытого слоя следует дополнительно отметить, что его использование дает возможность разделения легколетучих соединений. Как известно ранее, многие исследователи [9] отмечали, что соединения, анализируемые методом ТСХ, должны удовлетворять ряду требований; в частности, они должны быть нелетучими, поскольку летучие соединения могут быть потеряны в процессе традиционного хроматографического эксперимента. Следует отметить, что в последние годы были предложены новые простые хроматографические системы с закрытым сорбционным слоем [4–6], используя которые можно было ожидать отсутствия потерь летучих соединений в процессе хроматографического эксперимента, включая разделение и детектирование, и, следовательно, расширения области применения планарной хроматографии.

На рис. 4 приведены хроматограммы группового разделения содержащихся в бензине ароматических соединений, которые были получены при использовании углового варианта элюирования при облучении УФ-светом с  $\lambda = 254$  нм. Зона 1 содержит легколетучие моноароматические вещества, вторая зона – диароматические углеводороды. Различие в площади и интенсивности первой зоны соединений показывает, что при использовании закрытого слоя сорбента удалось зафиксировать большее количество моноароматических углеводородов. Принципиально возможно определение их содержания, что ранее в ТСХ считалось невозможным. Определение легколетучих соединений является еще одним пре-

Таблица 3. Общая характеристика новых методов круговой ТСХ с закрытым слоем

Основные характеристики разделения	Закрытый слой сорбента		Открытый слой сорбента	
	Угловая ТСХ	Боковая ТСХ	Угловая ТСХ	Боковая ТСХ
$t_x/t_{линТСХ-OC}$	1.42	1.58	1.77	1.89
$N_x/N_{линТСХ-OC}$	2.6	2.5	3.2	3.1

имуществом использования закрытого слоя сорбента.

Таким образом, реализованы новые варианты круговой ТСХ с закрытым сорбционным слоем сорбента и проведено сравнение новых вариантов ТСХ с аналогичными вариантами круговой ТСХ с открытым слоем. Новые нетрадиционные варианты круговой ТСХ характеризуются более высокой эффективностью и сравнительно небольшой продолжительностью разделения, что позволяет рекомендовать их к применению на практике. Экспериментально показано, что применение закрытого слоя сорбента позволяет уменьшить продолжительность разделения, причем эффективность разделения при этом существенно не изменяется.

Основные преимущества новых нетрадиционных вариантов круговой ТСХ заключаются, во-первых, в увеличении длины разделяющего слоя сорбента, что, как известно, позволяет увеличить разрешающую способность метода (см., например, [8]), и, во-вторых, в организации на пластинке радиального градиента скорости движения ПФ, что также приводит к увеличению эффективности разделения хроматографируемых компонентов. Полученные результаты позволяют

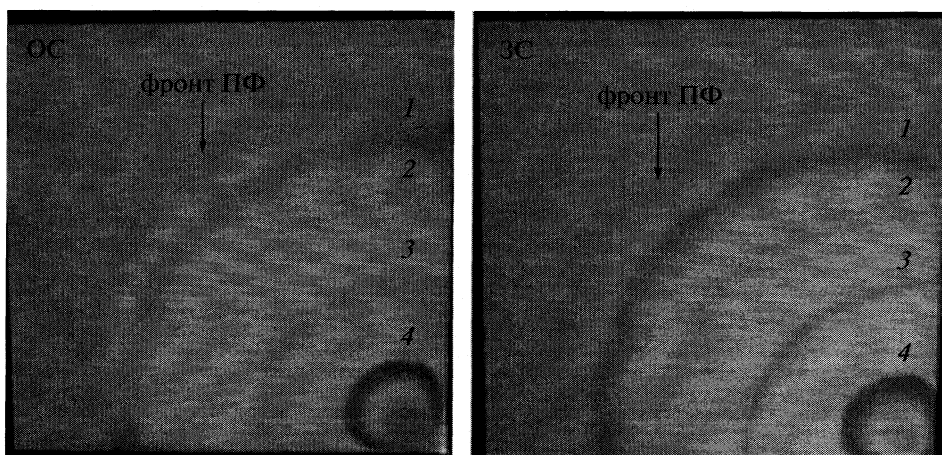


Рис. 4. Угловые хроматограммы, полученные при разделении бензина марки Регуляр Евро-95/4; ПФ – *n*-гексан, сорбент – оксид алюминия, УФ-облучение  $\lambda = 254$  нм; 1 – моноароматические углеводороды, 2 – диароматические углеводороды, 3 – неизвестная группа соединений, 4 – *N*-метиланилин.

сделать вывод о целесообразности использования методов ТСХ с закрытым слоем. Важно отметить, что использование закрытого слоя позволяет проводить определение легколетучих соединений, что принципиально расширяет границы использования ТСХ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zlatkis A., Kaiser R.E.* (Eds.). *High Performance Thin Layer Chromatography*. Amsterdam: Bad Duerkheim, 1977.
2. *Geiss F.* *Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography)*. Heidelberg: Huethig, 1987.
3. *Березкин В.Г., Чаусов А.В.* // Докл. АН. 2009. Т. 424. № 2. С. 205.
4. *Березкин В.Г., Бузаев В.В.* // Там же. 1996. Т. 347. № 4. С. 481.
5. *Berezkin V.G., Kormishkina E.V.* // *J. Planar Chromatogr.* 2006, V. 19. P. 81.
6. *Berezkin V.G., Kormishkina E.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. P. 909.
7. *Березкин В.Г., Чаусов А.В.* // Зав. лаборатория. 2007. V. 73. P. 18.
8. *Жуковицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962.
9. *Gasparič J., Churaček J.* *Laboratory Handbook of Paper and Thin-Layer Chromatography*. Chichester: Ellis Horwood, 1978.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.12

ДВУХТЕМПЕРАТУРНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ  
НА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СОРБЕНТАХ

© 2010 г. Л. А. Шелковникова, О. Т. Гавлина, В. А. Иванов

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

E-mail: lubushka16@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.12.2009 г.

Исследовано новое явление двухтемпературного безреагентного концентрирования растворов щелочей на сорбентах на основе фенолформальдегидной смолы Амберлит XAD 761, ФФС-1.4/0.7 и сульфированном фенолформальдегидном ионите КУ-1. Установлено, что при пропускании раствора щелочи через колонну с сорбентом и периодическом изменении температуры в “холодной” стадии концентрация щелочи в фильтрате оказывается сниженной, а в “горячей” стадии – повышенной. Показано, что увеличение концентрации щелочи в растворе, контактирующем с фенолформальдегидной смолой, определяется ионообменными свойствами фенольных групп и связано с усилением диссоциации воды при повышении температуры.

Адсорбенты и ионообменники на основе фенолформальдегидных смол (ФФС) обладают высокими адсорбционными свойствами по отношению к органическим веществам с большими молекулами и более высокой плотностью по сравнению с полистирольными матрицами, что дает определенные преимущества при их использовании [1]. Сульфокислотные катиониты на основе ФФС проявляют наиболее высокую селективность к смесям ионов щелочных металлов, содержащим цезий и рубидий, по сравнению со всеми другими типами органических ионитов. Но наиболее селективным является обмен ионов на фенольных группах, который происходит в щелочных растворах [2–5]. При этом иониты на основе ФФС достаточно устойчивы для использования в качестве хроматографических материалов даже при работе из щелочных сред. Их используют для извлечения радиоактивного цезия из щелочных растворов [6–8]. Разработан ряд методов препаративного ионообменного разделения смесей ионов щелочных металлов на ФФС, содержащих ионы цезия и рубидия, в частности метод непрерывного выделения рубидия из концентратов комплексной переработки морской воды [4, 5].

В настоящей работе обсуждается новое явление – двухтемпературное безреагентное концентрирование и разбавление растворов щелочей на ФФС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Исследовали макропористые сорбенты на основе ФФС Амберлит XAD 761 с зернами неправильной формы (получаемые дроблением поликонденсационной смолы) и ФФС-1.4/0.7 с гранулами сферической формы, технология про-

изводства которого разработана в середине 80-х годов в Нижне-Тагильском филиале НПО “Пластмассы”. Эти материалы представляют собой продукты поликонденсации фенола и формальдегида, не содержащие других типов ионообменных групп, кроме фенольных. Их ионообменные свойства были исследованы ранее [3–5, 9].

Также использовали катионит КУ-1, представляющий собой сульфированную ФФС, карбоксильный полиметакриловый катионит КБ-4П2 с 2.5% дивинилбензола (ДВБ) в качестве сшивающего агента и сульфокислотный катионит полистирольного типа КУ-2 × 8 (8% ДВБ).

При подготовке к работе полимерные материалы, набухшие в воде, переносили в стеклянные колонки с пористыми стеклянными фильтрами и последовательно промывали избытками 0.5 М растворов КОН, HCl и водой.

**Динамические эксперименты.** Через колонну с термостатирующей рубашкой, заполненную исследуемым полимерным материалом, (диаметр 1.2 см, высота слоя ионита 70–90 см) при температуре 293 К со скоростью 0.5–1 мл/мин пропускали избыток 0.05–1.0 М раствора КОН, NaOH или CsOH или смешанного раствора 0.1 М КОН с 0.1 М или 0.6 М KCl. Раствор пропускали до тех пор, пока состав фильтрата не становился равным составу исходного раствора. Затем повышали температуру колонки до 343 К, выдерживали в течение 1 ч, чтобы в колонне установилось новое равновесное состояние (было замечено, что в случае 0.05 М КОН перераспределение ионов между фазами происходит более медленно, поэтому после изменения температуры ионит выдерживали 2–3 ч и процесс проводили с минимальной скоростью 0.5 мл/мин). Далее пропускали тот же ис-

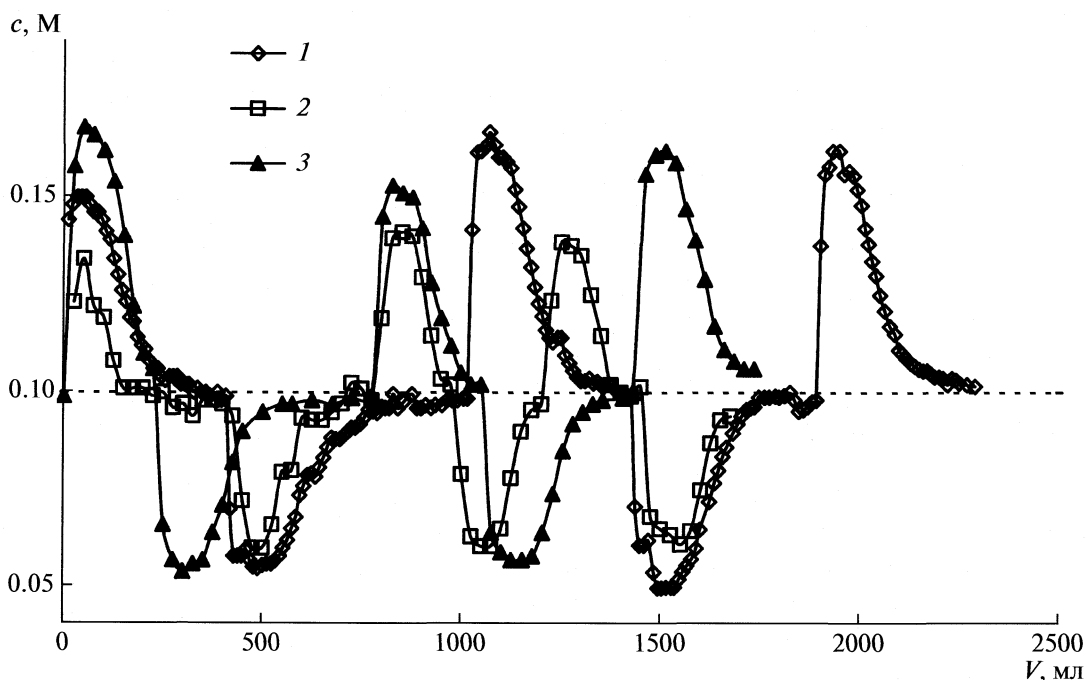


Рис. 1. Выходные кривые двухтемпературных экспериментов на сорбентах КУ-1 (1), ФФС-1.4/0.7 (2) и Амберлит XAD 761 (3) с растворами 0.1 М КОН. Высота слоя сорбента 85 (1), 75 (2) и 73 см (3).

ходный раствор и анализировали фильтрат. Затем температуру колонки вновь понижали до 293 К и снова пропускали исходный раствор и т.д. Выходные кривые приведены на рис. 1–3.

После окончания динамических экспериментов определяли полные сорбционные емкости сорбентов в колонках. Для этого равновесный раствор при 293 К отделяли от сорбента водоструйным насосом в течение трех минут и затем сорбированные ионы вытесняли раствором 0.5 М HCl. В случае экспериментов со смешанными растворами КОН и KCl после отделения равновесного раствора через колонку пропускали раствор 0.1 М NaOH, фильтрат собирали фракциями и в нем меркуриметрически определяли содержание иона  $Cl^-$  и пламенной фотометрией определяли содержание  $K^+$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из выходных кривых на рис. 1–3 видно, что при непрерывном пропускании растворов щелочей через колонку с ФФС или сульфированной ФФС и периодическом изменении температуры в “холодной” стадии концентрация щелочи в фильтрате оказывается сниженной, а в “горячей” стадии — повышенной. Выходные кривые хорошо совпадают для разных видов щелочей одной и той же концентрации (KOH, NaOH, CsOH) (рис. 3).

В случае смешанных растворов 0.1 М КОН с 0.1 М KCl и 0.6 М KCl при варьировании температуры наблюдается изменение концентрации только щелочи, а концентрация соли при этом остается неизменной (рис. 4).

Явление двухтемпературного концентрирования щелочи характерно именно для ФФС, так как на ионитах другой природы (полиметакриловом и сульфополистирольном катионитах) концентрации щелочей в аналогичных экспериментах остаются неизменными.

Хотя в литературе известно достаточно много примеров двухтемпературных процессов разделения электролитов на ионитах и сорбентах [10–12], подобный процесс концентрирования щелочей на ФФС известен не был. Принципиально новым является и то, что таким способом можно повышать концентрацию щелочи в растворе хлоридов.

Обнаруженное явление может быть связано с влиянием температуры на кислотно-основное равновесие на фенольных группах и на сверхэквивалентную сорбцию электролитов по механизму доннановского распределения. Сверхэквивалентная сорбция KCl в динамических экспериментах со смешанными растворами 0.1 М КОН — 0.1 М KCl и 0.1 М КОН — 0.6 М KCl составила 5 и 18% от полной емкости ионита по ионам калия соответственно. Таким образом результаты экспериментов со смешанными растворами (рис. 4), в которых изменение температуры приводило к изменению концентрации только КОН, а кон-

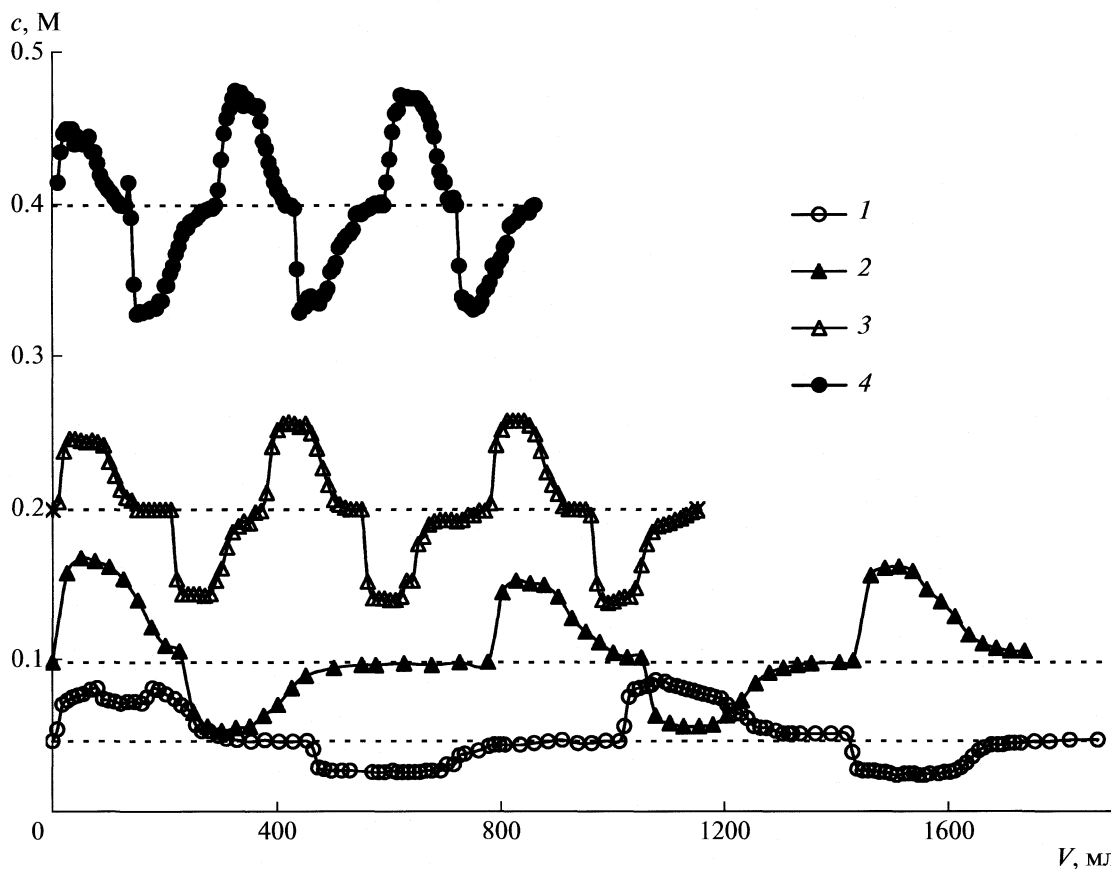


Рис. 2. Выходные кривые двухтемпературных экспериментов на сорбентах Амберлит XAD 761 с растворами 0.0475 (1) и 0.1 М КОН (2); ФФС-1.4/0.7 с растворами 0.2 (3) и 0.4 М КОН (4). Высота слоя сорбента 87 (1), 73 (2), 75 см (3, 4).

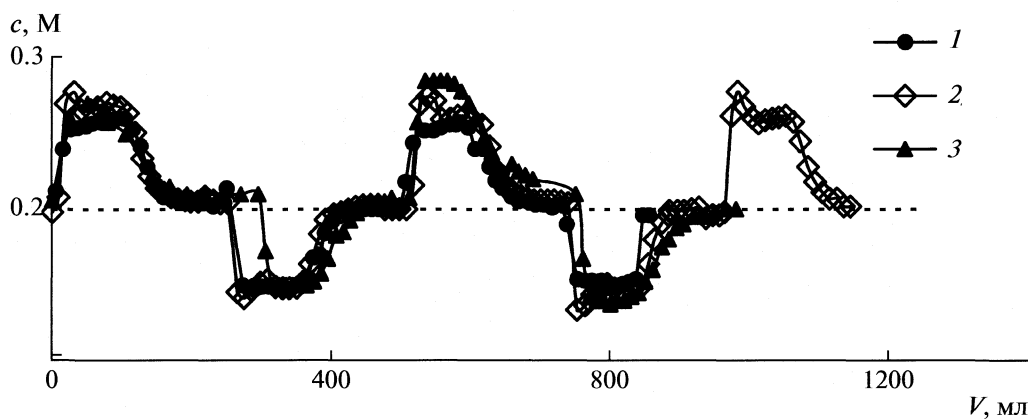
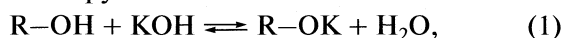


Рис. 3. Выходные кривые двухтемпературных экспериментов на сорбенте Амберлит XAD 761 с растворами 0.2 М CsOH (1), NaOH (2) и КОН (3). Высота слоя сорбента 87 (1), 73 см (2, 3).

центрация KCl оставалась неизменной, означают, что температура слабо влияет на сверхэквивалентную сорбцию, а изменение концентрации щелочи в фильтрате связано с влиянием температуры на равновесие ионообменной реакции на фенольных группах



где R – полимерный каркас смолы.

Температура может влиять как на диссоциацию фенольных групп, так и воды. Если соотношение солевой и водородной форм фенольных групп в ионите определить через степень их диссоциации как  $\alpha/(1 - \alpha)$  и пренебречь коэффици-

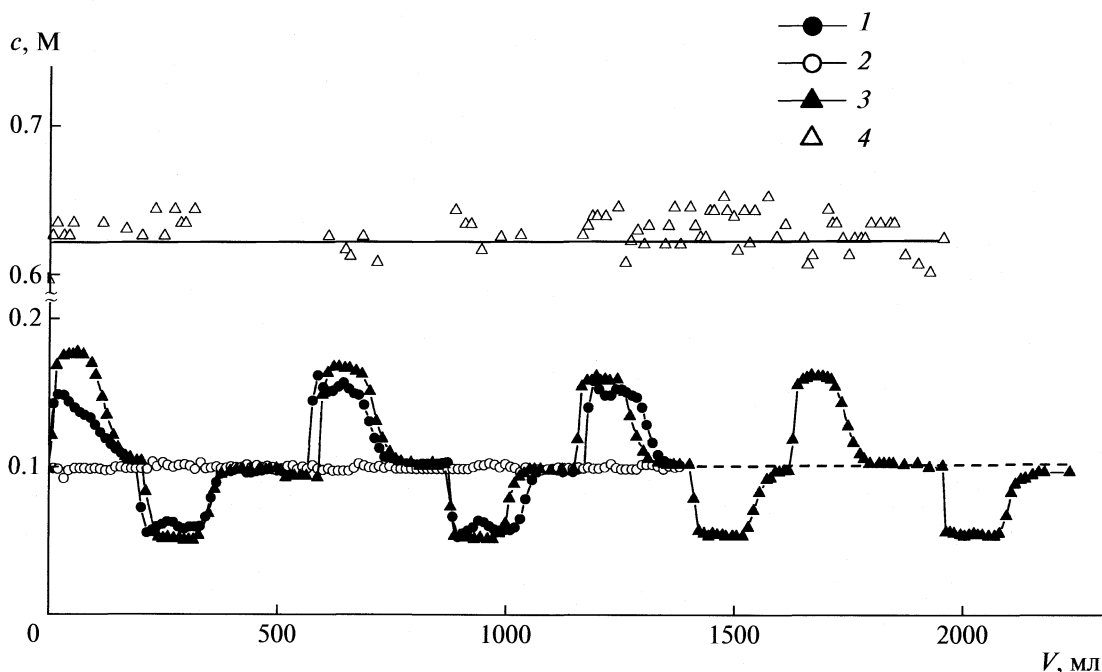


Рис. 4. Выходные кривые KOH (1 и 3) и KCl (2 и 4) в двухтемпературном эксперименте на сорбенте Амберлит XAD 761 со смешанными растворами 0.1 М KOH + 0.1 М KCl (1 и 2) и 0.1 М KOH + 0.6 М KCl (3 и 4). Высота слоя сорбента 73 (1 и 2) и 87 см (3 и 4).

ентами активности ионов при записи ионного произведения воды, тогда

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_a}{K_w} c_{\text{OH}}, \quad (2)$$

где  $K_a$  – константа диссоциации фенольных групп,  $K_w$  – ионное произведение воды,  $c_{\text{OH}}$  – концентрация щелочи в растворе.

С температурой ионное произведение воды непрерывно увеличивается вплоть до температуры 373 К при давлении 1 бар и далее до температуры 510 К–520 К по линии насыщения (при давлениях насыщенного пара) [13, с. 418; 14, 15]. При этом в интервале от 293 до 343 К ионное произведение воды увеличивается примерно в 25 раз.

Данные о влиянии температуры на диссоциацию фенольных групп в ФФС не известны. В то же время имеются сведения, что в фенолах повышение температуры приводит к усилению их кислотных свойств. Так, авторы [16, с. 20] указывают, что  $pK$  фенола уменьшается на 0.012 при повышении температуры на 1 К. По данным [13, с. 604; 17] при повышении температуры от 273 до 333 К величина  $pK$  фенольной группы в *n*-фенолсульфоновой кислоте уменьшается от 9.35 до 8.79.

По данным [18] в 2,6-динитрофеноле величина  $pK$  также уменьшается при повышении температуры от 3.77 при 273 К до 3.55 при 348 К, но при дальнейшем повышении температуры до 448 К значение  $pK$  вновь увеличивается. Результаты последней работы позволяют предполагать, что, так-

же как и для карбоновых кислот [13, с. 418; 18], для фенолов в общем случае на зависимостях величин  $pK$  от температуры имеются минимумы. Однако в то время как для карбоновых кислот минимальное значение  $pK$  достигается уже при 293–298 К, для фенолов минимум лежит при значительно более высоких температурах. Поэтому в отличие от карбоновых кислот, для которых при повышении температуры от “комнатного” значения до 343 К диссоциация карбоксильных групп уменьшается, кислотные свойства фенолов усиливаются.

Известно также, что характер температурной зависимости величины  $pK$  карбоксильной группы в полиметакриловом ионите аналогичен зависимости для карбоновой кислоты. Так по данным [19, 20] при повышении температуры от 293 до 333 К значение  $pK$  карбоксильного ионита увеличивается, хотя и на относительно небольшую величину ~0.5. Специфика же полимера проявляется в том, что сами величины  $pK$  карбоксильной группы в шитом полиметакрилате на 1–2 единицы больше, чем в муравьиной и в уксусной кислотах.

Для ФФС величины  $pK$  фенольных групп ранее не определяли из-за того, что при потенциометрическом титровании даже в очень щелочной области полная емкость не достигалась [9, 21]. Однако имеющиеся в работе [21] зависимости емкости ФФС от концентрации KOH (рис. 5а) позволяют оценить влияние температуры на кислотные свойства фенольных групп, пересчитав концентрации

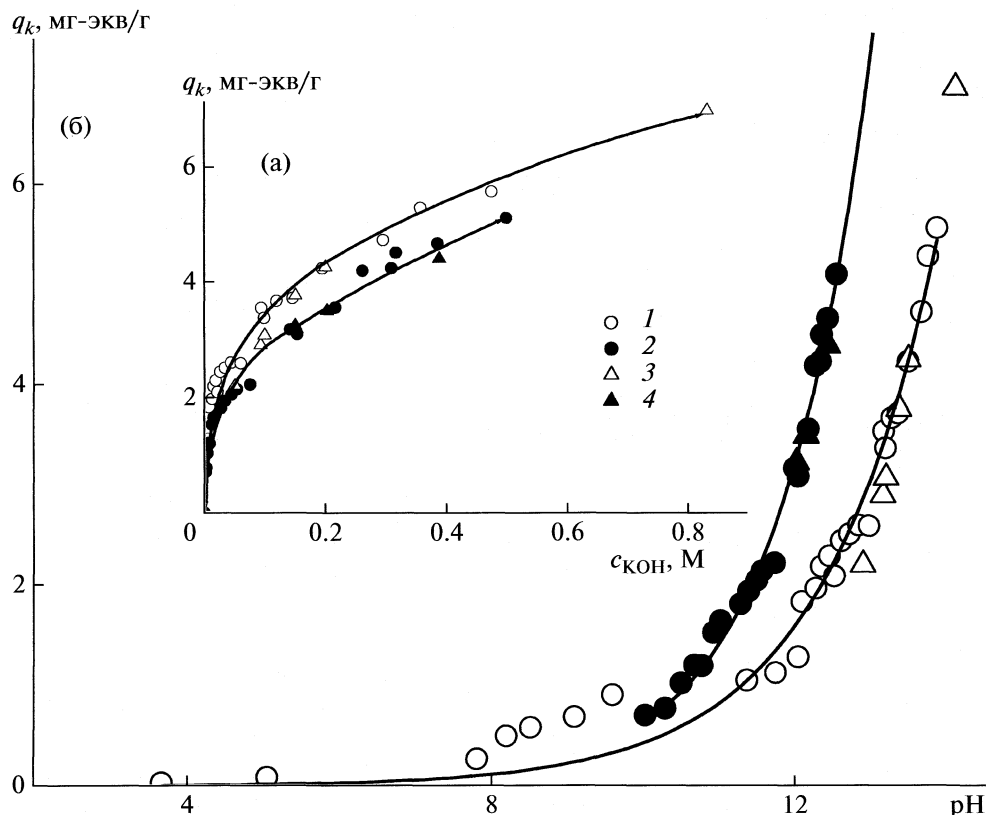


Рис. 5. Зависимости емкости сорбентов Амберлит XAD 761 (1 и 2) и ФФС-1.4/0.7 (3 и 4) от концентрации КОН (а) и рН (б) при 295 (1 и 3) и 343К (2 и 4).

КОН в величины  $pH = -\lg K_w + \lg c_{OH^-} + \lg \gamma_{\pm КОН}$ , где  $\gamma_{\pm КОН}$  – средний ионный коэффициент активности КОН. В расчете используем значения  $-\lg K_w$ , равные 14.10 при 295 К и 12.82 при 343 К [14].

Полученные зависимости емкости ФФС от рН (рис. 4б) явно показывают, что, как и для низкомолекулярных фенолов, повышение температуры усиливает кислотность фенольных групп в ФФС. Так как основное возрастание емкости ФФС происходит при 295 К в области  $pH > 11$  и при 343 К в области  $pH > 10$ , то это свидетельствует, что при 295 К основное количество фенольных групп характеризуются величинами  $pK \sim 13$  при 295 К и величинами  $pK \sim 12$  при 343 К. Оцененные значения  $pK$  для ФФС значительно превышают  $pK \sim 10$  для фенола при 298 К [14, 22]. Но это коррелирует с упомянутым выше фактом, что величина  $pK$  полиметакрилового ионита также значительно превышает величины  $pK$  карбоновых кислот.

Усиление кислотных свойств ФФС (увеличение  $K_a$ ) при повышении температуры способствует сдвигу реакции (1) вправо и, согласно соотношению (2), уменьшению концентрации щелочи в растворе, равновесном с ионитом с фиксированной величиной  $\alpha$ . Но усиление диссоциации воды

с температурой (увеличение  $K_w$ ) действует в противоположном направлении, сдвигая реакцию (1) влево. Это означает, что обнаруженное в работе концентрирование щелочи в растворе, контактирующем с ФФС, при повышении температуры определяется преобладающим усилением диссоциации воды.

Таким образом, благодаря некоторым уникальным физико-химическим свойствам сорбентов на основе ФФС и в наши дни сохраняется их значение для решения ряда практических задач. Обнаруженное в настоящей работе новое явление двухтемпературного концентрирования щелочей на ФФС может открыть новые возможности при их использовании.

Авторы благодарят сотрудников московского представительства компании Rohm&Haas В.А. Демидова и И.В. Бахтина за предоставленные образцы сорбентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bellamy S.A., Zaganianis E. // Ion Exchange Developments and Applications. Proceedings of IEX'96. (Ed. by J.A. Greig). Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996. P. 274.

2. Горшков В.И., Свердлов Н.Ш. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2724. (Деп. ВИНТИ №1869-75).
3. Иванов В.А., Горшков В.И., Стаина И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2184.
4. Горшков В.И., Иванов В.А., Стаина И.В. // Высоко-чистые вещества. 1995. № 6. С. 86.
5. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Staina I.V. // React. Func. Polym. 1998. V. 38. P. 157.
6. Bibler J.P., Wallace R.M., Bray L.A. Testing a New Cesium-specific Ion Exchange Resin for Decontamination of Alkaline High-activity Waste // Proceedings of Symposium on Waste Management (Waste Management'90), HLW&LLW Technology. 1990. V.II. P. 747.
7. Ernest M.V., Bibler J.P., Whitley R.D., Wang N.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2775.
8. Carrould M., Burrows R. // Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice (Proceedings of IEX2008). SCI.: L., UK. 2008. P. 169.
9. Иванов В.А., Горшков В.И., Стаина И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1962.
10. Tondeur D., Grevillot G. // Ion Exchange Science and Technology. NATO Advanced Study and Inst. Troia, 1986. V. 107. P. 369.
11. Горшков В.И., Иванов В.А., Ферантонтов Н.Б. Разделение смесей электролитов на ионитах без затрат вспомогательных реагентов. 100 лет хроматографии. (Под ред. Б.А. Руденко). М.: Наука, 2003. С. 185.
12. Zagrodni A.A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. N.Y. etc.: Elsevier, 2007. P. 315.
13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
14. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Том III. Л.: Госхимиздат, 1965.
15. Marshall W.L., Franck E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 295.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Под ред. Б.А. Порай-Косица. М.: Химия, 1964. 179 с.
17. Bates R.G., Siegel G.L., Acree S.F. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1943. V. 31. P. 205.
18. Kim M.H., Kim C.S., Lee H.W., Kim K. // J. Chem Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 4951.
19. Bolto V.A. // Siroterm Desalination: Ion Exchange with a Twist. Chemtech. 1975. № 5. P. 303.
20. Хохлов В.Ю. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2138.
21. Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т., Иванов В.А., Горшков В.И. // Там же. 2009 Т. 83. № 12. С. 2138.
22. Холькин А.И., Гиндин Л.М., Маркова Л.С., Штильман И.С. Экстракция металлов фенолами. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.

УДК 541.651: 547.97

## ОБРАТИМАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ХРОМОГЕННЫХ ДИМЕРОВ И ПРИРОДА ЦВЕТНОСТИ АЗУЛЕНА

© 2010 г. Ю. А. Михеев\*, Л. Н. Гусева\*, Ю. А. Ершов\*\*

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

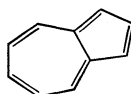
\*\*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

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

Поступила в редакцию 12.10.2009 г.

Исследованы спектры растворов азулена в силоксане и гептадекане. Показано, что ответственная за синий цвет VIS-полоса (435–714 нм) обратимо трансформируется при повышении температуры, принимая сходство с менее интенсивной VIS-полосой, характерной для растворов в полярных этаноле и дибутилфталате. Сделан вывод, что хромогенами азулена являются не его индивидуальные молекулы, а супрамолекулярные димеры, как и в случае фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей; следовательно, выводы Клара относительно природы видимой полосы поглощения азулена и механизма обратимого термического обесцвечивания растворов азулена в высококипящих углеводородах неверны. Установлено, что в действительности термохромизм растворов азулена обусловлен не изомеризацией молекулы азулена в неплоскую неароматическую молекулу, а обратимой изомеризацией димерных структур с изменением расположения ароматических молекул друг относительно друга (соответствующее равновесие имеет весьма небольшую эндотермичность:  $\Delta H = 6.6$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ \approx -1.45$  кДж/моль). На основании полученных результатов сделан вывод, что поглощение света изменяет энергетическое состояние димерных структур (переход  $S_D \rightarrow S_D^*$ ), не вызывая перехода электрона в единичной молекуле по схеме  $S_0 \rightarrow S_1$ , т.е. традиционное представление о нарушении правила Каши при флуоресценции азулена является неверным, так как излучение идет с  $S_1$ -уровня, а не с постулированного в литературе уровня  $S_2$ .

На начальном этапе развития теории цветности сложилось мнение, что цвет органических красителей обусловлен оптическими переходами электронов внутри молекул. Это мнение стало базисом для квантово-механического моделирования молекул красителей и окрепло благодаря использованию компьютеров и разнообразных компьютерных программ. Большой интерес у исследователей вызвал ароматический углеводород азулен (Az), являющийся изомером нафталина и отличающийся тем, что его молекула представляет собой конденсированную систему из пяти- и семичленного циклов:



С этой особенностью связывают то, что Az имеет отсутствующий у нафталина дипольный момент  $\mu$  и сине-фиолетовую окраску [1–6].

Разработка квантово-механических моделей азулена имела целью согласовать теоретические расчеты с экспериментальным значением его дипольного момента  $\mu = 1$  D [2, 4], 0.796 D [5] и с характерной для него электронно-колебательной системой полос поглощения, включающей в себя полосы УФ- и VIS-диапазона. Большие успехи, достигнутые в развитии общей квантовой химии,

закрепили первоначальное соотношение VIS-полосы и значение  $\mu$  с единичными Az-молекулами. До сих пор считается, что поглощение VIS-света ( $\lambda = 435\text{--}714$  нм) соответствует возбуждению единичных Az-молекул в первое синглетно-возбужденное состояние, которое было постулировано в [1, 2] как переход  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Для химиков-экспериментаторов и теоретиков представляет интерес так называемая аномалия флуоресценции азулена, связываемая с нарушением правила Каши. Согласно этому правилу, флуоресценция должна всегда осуществляться с самого нижнего синглетно-возбужденного состояния молекулы, независимо от её попадания даже на высокие синглетно-возбужденные уровни. Случай с азуленом рассматривается в литературе как особый [7–12], поскольку здесь эмиссия фотонов осуществляется не с очевидного низшего электронно-возбужденного  $VIS_L$  ( $S_1$ -уровня, в соответствии с [1, 2]), а с более высокого уровня  $UV_L$  ( $S_2$ -уровня, в соответствии с [1, 2]), возбуждаемого фотонами УФ-диапазона ( $\lambda < 360$  нм). Флуоресценция азулена, названная аномальной, наблюдается в области 360–450 нм. При этом время жизни флуоресцентного состояния  $(1\text{--}2) \times 10^{-9}$  с является обычным для ароматических соединений. Нефлуоресцентное  $VIS_L$ -состояние отлича-

ется очень коротким временем жизни ( $\sim 1 \times 10^{-12}$  с) и дезактивируется путем конверсии в колебательно-возбужденное  $S_0$ -состояние [6, 10, 13].

Отнесение энергетического  $VIS_L$ -уровня Az-молекулы к  $S_1$  [1, 2] подвергнуто критике в работе Клара [14]. Клар выделил  $VIS_L$ -уровень из системы уровней индивидуальной ароматической Az-молекулы и приписал его термически возбужденному метастабильному изомеру, типа неплоского алифатического (неароматического) циклопентаена. В качестве одного из аргументов он привел обнаруженный им факт обратимого снижения интенсивности VIS-полос поглощения при нагревании растворов азулена в высококипящих углеводородах.

Полагая, что именно неплоский изомер поглощает свет VIS-диапазона и что он имеет энергию на  $14000 \text{ см}^{-1}$  (39.9 ккал/моль) выше, чем основное состояние Az-молекулы, автор [14] тем самым приписал ему высокую эндотермичность. При этом было сделано несовместимое с термодинамикой предположение, что повышение температуры односторонне ускоряет лишь переход из окрашенной неароматической (согласно его мнению) формы в неокрашенную ароматическую форму. Между тем, факт обратимости данного процесса (охлаждение возвращает исходный цвет Az-растворов) свидетельствует о том, что в случае реального существования окрашенного неароматического (и эндотермического) изомера нагревание должно увеличивать, а не уменьшать концентрацию окрашенного компонента и, следовательно, усиливать синий цвет Az-растворов.

Допущенная в [14] термодинамическая ошибка, по-видимому, послужила причиной того, что сам факт обнаружения специфического термохромизма у растворов азулена не привлек внимания исследователей вплоть до настоящего времени. Между тем, этот факт требует особого внимания в связи с полученными в работах [15–21] результатами, касающимися природы хромогенности ароматических красителей. Авторами [15–21] показано, что хромогенность главных представителей фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей обусловлена не оптическими переходами электронов между энергетическими уровнями единичных молекул, а фотовозбуждением супрамолекулярных димеров и более крупных агрегатов. В этой связи в данной работе проведены эксперименты, в результате которых установлены неизвестные ранее особенности термохромизма азулена и показано, что окраска Az-растворов тоже связана с фотовозбуждением не единичных молекул, а супрамолекулярных димеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали коммерческие соединения без дополнительной очистки: азулен (фирмы Aldrich), представляющий собой кристаллические листочки темно-синего цвета ( $T_{пл} = 99^\circ\text{C}$ ), а также прозрачные в VIS-диапазоне жидкости — силоксан ПМС-10 000, имеющий вид вязкого масла, гептадекан ( $T_{пл} = 22.5^\circ\text{C}$ ), гептан, этанол и пластификатор—дибутилфталат (ДБФ). Готовили растворы навесок 3–4 мг азулена в 10 мл растворителя. Часть раствора объемом 3 мл переносили в спектроскопическую кварцевую кювету (длина оптического пути 1 см), снабженную пришлифованной пробкой. Кюветы с растворами Az в силоксане и гептадекане нагревали при температуре 60–195°C, используя масляный и водяной термостаты. Спектры регистрировали на приборах Specord UV-VIS и Shimadzu UVmini-1240.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры растворов азулена ( $T_{комн}$ ) в области оптического VIS-перехода (ответственного за синий цвет растворов и обозначенного в [1] как переход в состояние  $^1L_b$ ) в неполярных растворителях силоксане и гептадекане, приведены на рис. 1 (кривые 1, 3) и 2 (кривые 1, 1'). Эти спектры обладают хорошо развитой электронно-колебательной (вибронной) структурой, причем спектральное положение максимумов вибронных полос такое же, как в VIS-спектрах растворов азулена в гептане и циклогексане:  $\nu_{max}$  ( $\lambda_{max}$ ) соответственно в  $\text{см}^{-1}$  (нм) — 14350 (697), 15200 (658), 15850 (631), 16600 (602), 17250 (580), 18000 (539). Коэффициенты экстинкции  $\epsilon_{max}$ , л/(моль см) наиболее четко выраженных вибронных полос равны соответственно для растворов в циклогексане [3], гептадекане и силоксане:  $\epsilon_{697} = 152, 155, 163$ ;  $\epsilon_{631} = 309, 330, 360$ ;  $\epsilon_{580} = 329, 348, 380$  (значения  $\epsilon_\lambda$  даны в расчете на содержание единичных молекул).

Следует отметить, что оптические плотности силоксана и гептадекана в изучаемой области спектра были низкими, снижаясь от  $D = 0.1$ – $0.15$  при  $\nu = 30000 \text{ см}^{-1}$  до  $D = 0$  при  $\nu = 21000 \text{ см}^{-1}$ . При записи спектров растворов Az это поглощение компенсировали с помощью кювет сравнения, содержащих данные растворители.

Разрешение вибронной структуры в случае полярного растворителя дибутилфталата (ДБФ) хуже, чем в случае неполярных (рис. 3, непрерывные линии 1-3), причем положение максимумов вибронных полос VIS-спектра в ДБФ и этаноле [3] практически одинаково. Значения  $\nu_{max}$  ( $\lambda_{max}$ ),  $\epsilon_{max}$  наиболее четко выраженных полос для растворов Az в этаноле [3] — 14500 (690), 104; 15950 (627), 266; 17330 (577), 313; в ДБФ — 14500 (690), 123, 16000 (625), 297; 17400 (575), 340. Согласно



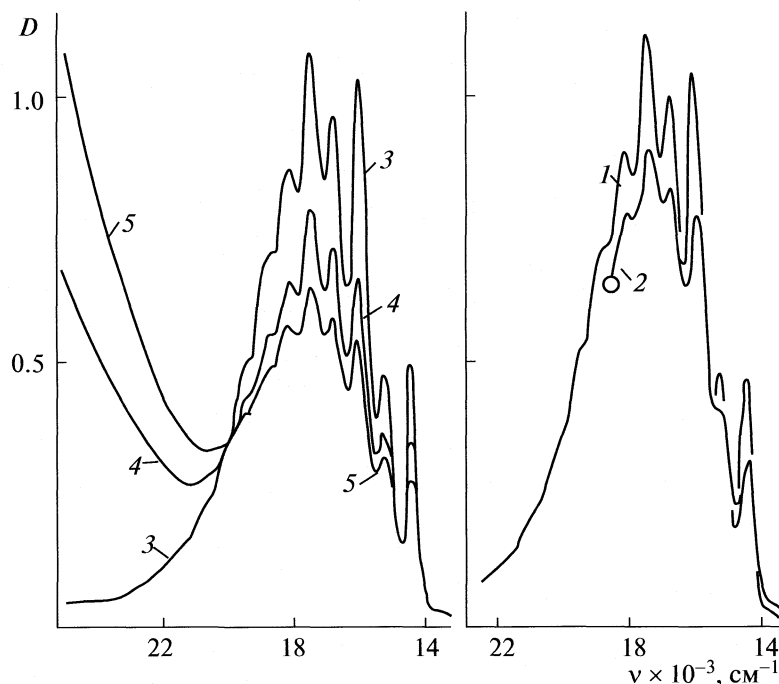


Рис. 1. Спектры растворов азулена в силиксане (1, 2) и гептадекане (3–5), записанные при 25°C (1, 3) и в ходе охлаждения от 180 (2) и 170°C (4, 5). Время нагревания: 2 – 10, 4 – 9, 5 – 45 мин.

данным характеристикам, интенсивность вибронных полос VIS-спектра увеличивается при переходе от этанола к ДБФ, однако остается ниже, чем у растворов в гептадекане и силиксане.

Нагревание растворов азулена в силиксане и гептадекане вызывает изменение их VIS-спектров за счет обратимой и необратимой составляющих. При этом необратимое снижение VIS-поглощения меньше всего у растворов в силиксане. Следует отметить, что при использовании масляного термостата нагревание (80–195°C) кюветы с раствором Az проводили отдельно от спектрофотометра. После нагревания кювету быстро (за время  $\approx 3$  с) вынимали из термостата и очищали от силиконового масла с помощью фильтровальной бумаги, после чего начинали регистрацию спектра. В этих условиях температура раствора, находящегося в кюветном отделении спектрофотометра, постепенно снижалась за время регистрации спектра ( $\approx 15$  с) в интервале частот 30000–13000  $\text{см}^{-1}$ .

Охлаждение силиксановых растворов Az после однократного нагревания вызывало обратимое восстановление исходного спектра, если время нагревания не превышало 10 мин. Проводили и усложненный эксперимент, когда температуру силиксанового раствора ступенчато повышали от 80 до 180°C с интервалом 20 К, каждый раз нагревая по 10 мин и давая охладиться по 30 мин. Даже при таких режимах концентрация азулена снижалась в конечном итоге от исходного значения  $3 \times 10^{-3}$  М (оп-

тическая плотность  $D_{580} = 1.15$ ) всего до  $2.9 \times 10^{-3}$  М ( $D_{580} = 1.11$ ). На рис. 1 (кривая 1) и рис. 2 (кривая 1) представлены спектры растворов Az с концентрациями соответственно  $2.9 \times 10^{-3}$  и  $2.26 \times 10^{-3}$  М. Они получены до нагревания и после 10 мин нагревания (с последующим охлаждением до 25°C). На этих рисунках спектры 2 характеризуют те же растворы, самопроизвольно охлаждающиеся в кюветном отделении прибора соответственно от 180 и 192°C (начало записи отмечено кружком).

При нагревании растворов Az в гептадекане процесс восстановления исходной формы спектра протекает лишь частично, так как сопровождается необратимым снижением высоты. Для примера на рис. 1 показана трансформация спектра (кривая 3, 25°C) исходного раствора Az в гептадекане после нагревания при 170°C в течение 9 и 45 мин (кривые 4 и 5). Спектры 4, 5 были записаны после полного завершения обратимого процесса в условиях охлаждения кюветы водой ( $T_{\text{комн}}$ ). Отметим, что если температура нагревания гептадеканового раствора не превышала 100°C, и нагревание длилось не более 10 мин, то охлаждение до 25°C приводило к восстановлению исходного спектра (рис. 1, кривая 3).

На рис. 1 кривые 4, 5 свидетельствуют, что расход азулена при нагревании сопровождается накоплением продукта его реакции с гептадеканом, поглощающего свет в UV- и VIS-диапазоне. Построив зависимости оптических плотностей от времени нагревания  $D_{697} = f(t)$  и  $D_{400} = f(t)$  для се-

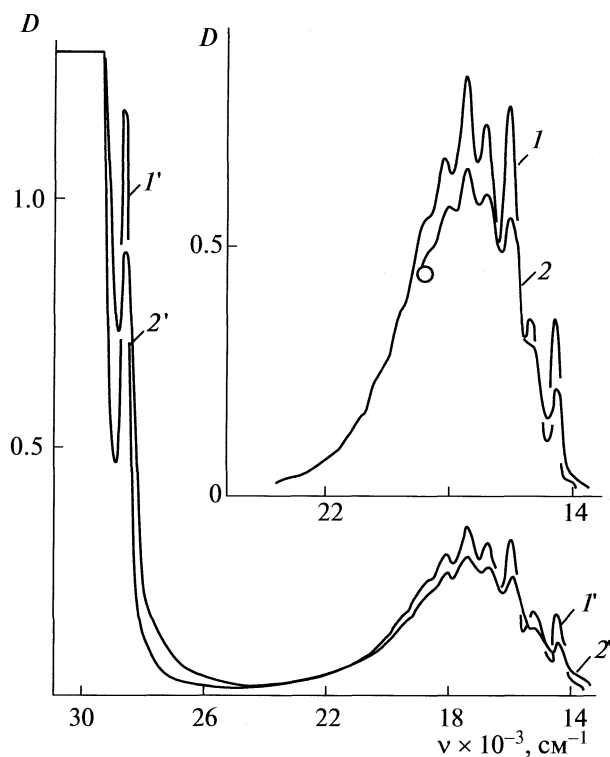


Рис. 2. Спектры растворов азулена в силоксане, записанные при 25°C (1, 1') и в ходе охлаждения от 195 (2) и 192°C (2').

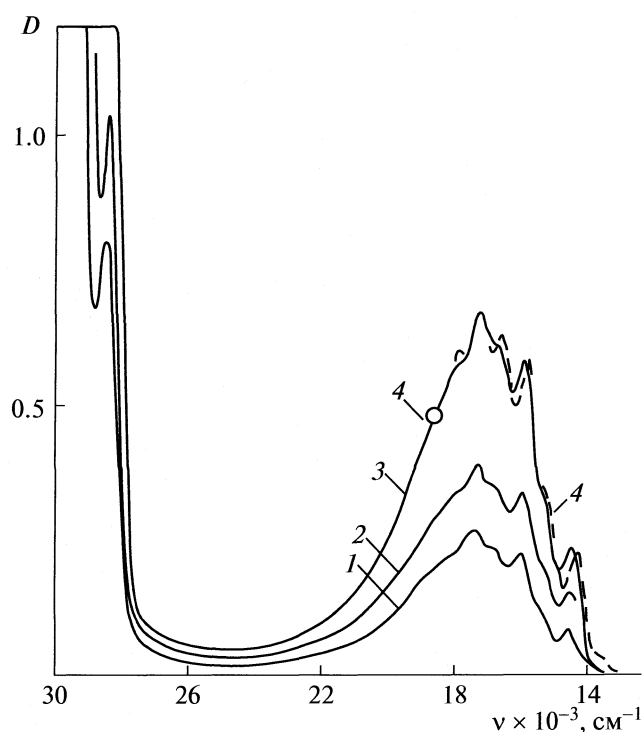


Рис. 3. Спектры растворов азулена в дибутилфталате, записанные при 25°C и концентрации  $c \times 10^3$  М: 1 — 0.375, 2 — 1.0, 3 — 1.95. Кривая 4 соответствует спектру 2 на рис. 2.

при  $T = 120, 140, 150, 160$  и  $170^\circ\text{C}$  и определив значения начальных скоростей, нашли энергии активации распада азулена в гептадекане  $E_{Az} = 19$  ккал/моль и образования продукта реакции  $E_{Pr} = 29$  ккал/моль. Очевидно, что эти характеристики соответствуют цепной реакции азулена с углеводородом, в которой принимают участие свободные радикалы.

В отличие от необратимой реакции, в обратимом процессе скорости прямой и обратной реакции слабо зависят от температуры. Действительно, при любой температуре термостата от  $80$  до  $195^\circ\text{C}$  оптические плотности  $D_\lambda$  силоксанового раствора Az снижаются до предельных значений в одном и том же интервале времени (5–10 мин). Обратный процесс восстановления спектра до исходных значений  $D_\lambda$  тоже не требует значительной энергии активации, так как он лимитируется скоростью охлаждения раствора. Из данного наблюдения следует, что обратимое эндотермическое равновесие должно характеризоваться невысоким потенциалом Гиббса. Это подтверждается численной оценкой, которая будет приведена ниже.

Представленные на рис. 1, 2 спектры 1 и 2 четко отражают наличие термического равновесия между двумя изомерными формами азулена ( $I \leftrightarrow II$ ), отличающимися вибронной структурой VIS-спектров. Примем, что хорошо выраженная в силок-

сане при  $25^\circ\text{C}$  вибронная структура принадлежит форме I. Повышение температуры смещает равновесие к форме II, и спектр раствора становится похожим на спектры растворов азулена в полярных ДБФ и этаноле ( $25^\circ\text{C}$ ). Для демонстрации такого сходства спектр 2 (рис. 2) продублирован на рис. 3 в виде кривой 4 рядом со спектром 3, характеризующим раствор Az в ДБФ. При этом было обеспечено практическое совпадение высот главных вибронных полос спектра 4 и спектра 3. Наблюдаемое неполное совмещение этих спектров можно объяснить неполным смещением термического равновесия  $I \rightarrow II$  в силоксане, а также полярностью ДБФ. Полярный ДБФ, как и этанол [3], вызывает гипсохромное смещение вибронных полос в области  $17\,000\text{--}14\,000\text{ см}^{-1}$  ( $580\text{--}700\text{ нм}$ ) на  $100\text{ см}^{-1}$  относительно полос VIS-спектров неполярных растворов.

Существование термического равновесия  $I \leftrightarrow II$  однозначно доказывается наличием изобестических точек, т.е. точек пересечения спектров 1 и 2 (рис. 1, 2), в которых совпадают коэффициенты экстинкции. Спектры обеих форм азулена имеют четыре точки пересечения в VIS-диапазоне: две из них находятся по обе стороны первой полосы при  $14\,350\text{ см}^{-1}$  ( $697\text{ нм}$ ), третья ( $15\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $667\text{ нм}$ ) — на склоне второй полосы, четвертая ( $15\,750\text{ см}^{-1}$ ,  $635\text{ нм}$ ) — на склоне третьей полосы.

Коэффициент экстинкции, вычисленный для изобестической точки  $15000 \text{ см}^{-1}$  (667 нм), равен  $\epsilon_{667} = 115 \pm 15 \text{ л}/(\text{моль см})$  (расчет на концентрацию единичных молекул Az). Эта же величина получена для растворов азулена в ДБФ ( $25^\circ\text{C}$ ) с учетом того, что в ДБФ данная точка спектра должна сместиться к  $15100 \text{ см}^{-1}$  (662 нм).

Приведенные на рис. 2 спектры  $I'$ ,  $Z'$  (концентрация молекул Az в силоксане  $8.6 \times 10^{-4} \text{ М}$ ) свидетельствуют о существовании ещё одного неизвестного ранее факта, а именно, о наличии UV-полосы с  $\nu_{\text{max}} = 28450 \text{ см}^{-1}$  (351.5 нм), интенсивность которой обратимо снижается и восстанавливается синхронно с обратимой трансформацией VIS-спектра. Повышение температуры вызывает снижение  $D_{351.5}$  и одновременное увеличение  $D_{350}$  в точке минимума  $\nu_{\text{min}} = 28600 \text{ см}^{-1}$  (350 нм). Вследствие этого происходит уменьшение амплитуды  $\Delta D = D_{351.5} - D_{350}$  от 0.8 (рис. 2, кривая  $I'$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) до 0.15 (рис. 2, кривая  $Z'$ , температура раствора в термостате  $192^\circ\text{C}$ ).

Уменьшение разности  $\Delta D$  при повышении температуры раствора Az можно объяснить тем, что убывающая UV-полоса с  $D_{351.5}$  принадлежит (как и VIS-полосы) структуре I азулена, а усиливающееся при этом поглощение в области  $\nu_{\text{min}} = 28600 \text{ см}^{-1}$  (350 нм) – эндотермической структуре II. Данное объяснение подтверждается наличием у кривых  $I'$  и  $Z'$  (рис. 2) двух изобестических точек на склонах полосы при  $\nu_{\text{max}} = 28450 \text{ см}^{-1}$ , из которых наиболее четко наблюдается точка при  $\nu_{\text{изо}} = 28500 \text{ см}^{-1}$  (350.8 нм). Рассчитанный для этой точки коэффициент экстинкции, равный  $860 \pm 30 \text{ л}/(\text{моль см})$ , практически совпадает с коэффициентом  $\epsilon_{350.8}$ , найденным для раствора Az в ДБФ (рис. 3, кривые  $I-3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, характер термических превращений UV- и VIS-полос силоксанового раствора азулена свидетельствует о наличии динамического равновесия между формами I и II. Причем при  $25^\circ\text{C}$  концентрация формы II в полярном ДБФ выше, чем в неполярном силоксане. То, что обе формы I и II имеют окраску, поглощая свет в одном и том же интервале VIS-частот, и сосуществуют не только при высоких температурах, но и при комнатной, свидетельствует об отсутствии предположенного в [14] термического перехода ароматических молекул азулена в какие-либо неароматические молекулы. Ароматичность (т.е. плоская структура) молекул азулена сохраняется, по меньшей мере, в интервале от  $T_{\text{комн}}$  до  $195^\circ\text{C}$ .

На основании изложенного выше наблюдаемые под влиянием температуры и растворителя спектральные трансформации следует связывать единственно с супрамолекулярными димерами, которые отличаются взаимным расположением Az-молекул друг относительно друга.

*Оценка энергии Гиббса  $\Delta G$  равновесия  $I \leftrightarrow II$ .* Выше отмечалось, что скорости спектральных трансформаций у силоксановых растворов Az в прямом и обратном направлениях слабо зависят от температуры. Это указывает на низкое значение потенциала Гиббса ( $\Delta G$ ) соответствующего равновесия. Для определения термодинамических характеристик  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  равновесия  $I \leftrightarrow II$  регистрировали спектры силоксанового раствора Az, помещенного непосредственно в кюветное отделение спектрофотометра, при  $25^\circ\text{C}$  и в условиях стационарного нагревания при  $95.5^\circ\text{C}$  с помощью водяного термостата, обеспечивающего состояние термического равновесия. При этом характерные для UV- и VIS-полос изобестические точки оставались теми же, что и в случае растворов Az, нагретых до  $100-192^\circ\text{C}$  и охлаждающихся в ходе регистрации спектров. Из этого следует, что коэффициенты экстинкции обеих форм Az не зависят от температуры.

Оценку термодинамических характеристик равновесия  $I \leftrightarrow II$  осуществили, исходя из изменения оптической плотности в максимуме UV-полосы  $\nu = 28450 \text{ см}^{-1}$  (351.5 нм), которая сильно изменяется при нагревании (рис. 2, кривые  $I'$ ,  $Z'$ ) и, согласно изложенному выше, принадлежит форме I. В данном опыте концентрация испытуемого раствора Az составляла в расчете на единичные молекулы  $10.0 \times 10^{-4} \text{ М}$ , а на димеры:  $c = 5.0 \times 10^{-4} \text{ М} = c_1 + c_2$ .

Учитывая, что UV-полоса формы I налагается на склон полосы поглощения формы II, прибегли к разделению суммарных оптических плотностей в точке  $\nu = 28450 \text{ см}^{-1}$  (351.5 нм) по методу базисной линии на составные части, характеризующие первую и вторую формы димеров:

$$D' = D'_1 + D'_2, \quad (1)$$

$$D'' = D''_1 + D''_2, \quad (2)$$

где  $D'$  – оптическая плотность раствора при  $25^\circ\text{C}$ ,  $D''$  – то же при  $95.5^\circ\text{C}$ .

Измерения показали, что суммарная оптическая плотность в этой точке спектра равна  $D' = 1.29$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и  $D'' = 1.09$  ( $95.5^\circ\text{C}$ ). Соответствующие составные части:  $D'_1 = 0.88 = \epsilon_1 c'_1 l$ ;  $D'_2 = 0.41 = \epsilon_2 c'_2 l = \epsilon_2 l (c - D'_1 / \epsilon_1 l)$ ;  $D''_1 = 0.61 = \epsilon_1 c''_1 l$ ;  $D''_2 = 0.48 = \epsilon_2 c''_2 l = \epsilon_2 l (c - D''_1 / \epsilon_1 l)$ . Подставив значения  $D'$ ,  $D'_1$ ,  $D'_2$  в (1) и  $D''$ ,  $D''_1$ ,  $D''_2$  в (2), получили систему двух уравнений, решая которую нашли коэффициенты экстинкции  $\epsilon_1 = 4900 \text{ л}/(\text{моль см})$  и  $\epsilon_2 = 1280 \text{ л}/(\text{моль см})$ . Используя эти коэффициенты, вычислили концентрации обоих димеров Az:  $c'_1 = 1.79 \times 10^{-4} \text{ М}$ ,  $c'_2 = 3.20 \times 10^{-4} \text{ М}$ ,  $c''_1 = 1.24 \times 10^{-4} \text{ М}$ ,  $c''_2 = 3.75 \times 10^{-4} \text{ М}$ , а также константы равновесия:  $K_{25} = c'_2 / c'_1 = 1.8$ ;  $K_{95.5} = c''_2 / c''_1 = 3.0$ . Далее по уравнению Вант-Гоффа ( $d \ln K / dT = \Delta H / RT^2$ ) для химического равнове-

сия рассчитали:  $\Delta H = 6.6$  кДж/моль,  $\Delta S = 27.0$  Дж/(моль К), и для 298 К значение  $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S = -1.45$  кДж/моль.

На основании спектров этого же раствора ( $c = 5 \times 10^{-4}$  М) сделали оценку коэффициентов экстинкции для I и II по максимуму VIS-полосы  $17250 \text{ см}^{-1}$  (580 нм), исходя из экспериментальных значений оптических плотностей  $D'_{580} = 0.38$  (25°C) и  $D''_{580} = 0.34$  (95.5°C). При этом решали систему двух уравнений  $D'_{580} = \epsilon_{1.580}c_1'l + \epsilon_{2.580}c_2'l$ ,  $D''_{580} = \epsilon_{1.580}c_1''l + \epsilon_{2.580}c_2''l$  (в них подставляли концентрации, рассчитанные по UV-полосе  $28450 \text{ см}^{-1}$  и приведенные выше), получили  $\epsilon_{1.580} = 1280 \pm 60$  л/(моль см),  $\epsilon_{2.580} = 475 \pm 40$  л/(моль см).

Термодинамические характеристики равновесия (I  $\leftrightarrow$  II) свидетельствуют о наличии в димерах высокой подвижности Az-молекул друг относительно друга. (Обратимые переходы должны прекратиться только при  $\Delta G \geq 0$ ,  $T \leq \Delta H/\Delta S \approx -29^\circ\text{C}$ ). Несмотря на это, Az-димеры устойчиво существуют и при высоких температурах, как в растворах, так и в парообразном состоянии [11].

Высокая устойчивость Az-димеров противоречит теоретически рассчитанной в [22] энергии стабилизации ( $U$ ), которая, по мнению авторов, определяется слабыми вандерваальсовскими силами притяжения при незначительном вкладе диполь-дипольных взаимодействий. Теория [22] предсказывает, что в наиболее устойчивом димере ( $U = 7.2$  ккал/моль) семичленные ароматические циклы находятся в позиции один над другим, а пятичленные циклы развернуты так, что длинные оси молекул образуют угол 130 градусов. Значение  $U = 5.9$  ккал/моль предсказано для димера, чьи пятичленные и семичленные кольца расположены антипараллельно (угол 180 град.), но семичленные кольца сохраняют позицию одно над другим.

Несмотря на высокую подвижность Az-молекул в димерах, из рассмотренных выше экспериментальных результатов следует, что Az-молекулы в димерах I и II связаны между собой значительно сильнее, чем это могут обеспечить простые вандерваальсовские взаимодействия. Природа действующих в Az-димерах сил требует специального изучения так же, как и природа сил, стабилизирующих супрамолекулярные димеры красителей [15–21]. Не исключено, что появление таких сил связано с кольцевыми  $\pi$ -электронными токами (например, обнаруживаемыми в ЯМР-спектрах [23–25]), превращающими молекулы в электромагниты и усиливающими их взаимное притяжение.

Что касается экспериментально определяемого дипольного момента азулена, то теперь понятно, что его следует соотносить не с единичной Az-

молекулой, а с суммарным значением дипольных моментов обеих форм Az-димеров.

Полученные результаты противоречат существующему представлению о том, что поглощение VIS-света азуленом связано с переходом электрона в единичной молекуле по схеме  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $^1L_b$ ). В действительности оптический переход изменяет энергетическое состояние димера в целом, и его можно обозначить как  $S_D \rightarrow S_D^*$ . Отсюда следует, что традиционное представление о нарушении правила Каши в случае флуоресценции азулена неверно. Флуоресцентный уровень – не постулированный в [1] уровень  $S_2$  ( $^1L_a$ ), а реальный молекулярный уровень  $S_1$ , т.е. правило Каши в случае азулена не нарушается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mann D.E., Platt J.R., Klevens H.B. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 5. P. 481.
2. Wheland G.W., Mann D.E. // Ibid. 1949. V. 17. № 3. P. 264.
3. Heilbronner E. // Non-Benzenoid Aromatic Compounds / Ed. by D. Ginsburg. N.Y.; L.: Intersci. Publ., 1959. Ch. 5.
4. Anderson A.G., Jr., Steckler B.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 18. P. 4941.
5. Tobler H.J., Bauder A., Günthard H.H. // J. Mol. Spectroscop. 1965. V. 18. P. 239.
6. Amatatsu Y., Komura Y. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 17. P. 4311.
7. Beer M., Longuet-Higgins H.C. // Ibid. 1955. V. 23. № 8. P. 1390.
8. Viswanath G., Kasha M. // Ibid. 1956. V. 24. № 3. P. 574.
9. Binsch G., Heilbronner E., Jankow R., Schmidt D. // Chem. Phys. Lett. 1967. V. 1. № 4. P. 135.
10. Parker C.A. Photoluminescence of Solutions. Amsterdam; L.; N. Y.: Elsevier Publishing Company, 1968.
11. Huppert D., Jortner J., Rentzepis P.M. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 10. P. 4826.
12. Stella L., Capodilupo F.L., Bietti M. // Chem. Commun., 2008. P. 4744.
13. Schwarzer D., Troe J., Votsmeier M., Zerezke M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 8. P. 3121.
14. Clar E. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1823.
15. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 715.
16. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 9. С. 1770.
17. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 911.

18. *Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu. A., Zaikov G.E.* // Polym. Res. J. 2009. V. 3. № 1. P. 1. (N.Y.: Nova Science Publishers, Inc.).
19. *Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A., Zaikov G.E.* // Quantitative Foundation of Chemical Reactions / Ed. by G.E. Zaikov, T.G. Kaminsky, L.N. Nikitin. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2009. P. 43–70.
20. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., Заиков Г.Е.* // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 3. С. 32.
21. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., Заиков Г.Е.* // Там же. 2009. № 4. С. 24.
22. *Piacenza M., Grimme S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 42. P. 14841.
23. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. С. 141.
24. *Пикок Т.* Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. М.: Мир, 1969. С. 189.
25. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 165.

УДК 535.37

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОТИОФЕНСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2010 г. Н. М. Сурин, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов,  
С. А. Пономаренко, А. М. Музафаров

Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва

E-mail: niksulin@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства олиготиофенсилановых дендритных макромолекул. Установлено, что хромофорами, ответственными за формирование спектров поглощения и люминесценции, являются фрагменты дендримера, разделенные атомами кремния; все хромофорные фрагменты в равной мере участвуют в формировании спектров поглощения дендритных макромолекул нулевой, первой, второй и третьей генерации. Показано, что у дендримеров первой, второй и третьей генераций спектр люминесценции формируется в основном хромофорными фрагментами, расположенными во внутренних слоях дендритной макромолекулы, благодаря индуктивно-резонансному переносу энергии электронного возбуждения от периферийных к внутренним хромофорным фрагментам. Сделан вывод, что синтезируя дендритные макромолекулы с внутренними хромофорными фрагментами, обладающими высоким квантовым выходом флуоресценции, можно получать интенсивно люминесцирующие наноразмерные объекты с коэффициентом молярной экстинкции, пропорциональным числу фрагментов ( $\epsilon_{\max} \approx 10^6$  л/(моль см)), которые могут найти широкое применение в преобразователях различных видов ионизирующего излучения в излучение оптического диапазона и в разнообразных электролюминесцентных устройствах.

Интерес к люминесцирующим дендритным макромолекулам обусловлен перспективой их использования в качестве эффективных преобразователей света, а также в разнообразных электролюминесцентных устройствах [1, 2]. Дендритные макромолекулы состоят из одинаковых или различных фрагментов, связанных между собой центрами ветвления и образующих трехмерную разветвленную структуру. В зависимости от типа центра ветвления может происходить либо увеличение цепи сопряженных связей, либо ее разрыв и локализация сопряжения в пределах одного фрагмента. Если имеет место локализация системы  $\pi$ -электронов в пределах одного фрагмента, то спектрально-люминесцентные свойства макромолекулы будут определяться свойствами хромофорных фрагментов и их воздействием друг на друга. Такие системы представляются наиболее перспективными с точки зрения осуществления целенаправленного синтеза дендритных макромолекул с заданными спектрально-люминесцентными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование механизма формирования спектрально-люминесцентных свойств новых дендритных макромолекул, в которых центрами ветвления являются атомы кремния, а базовым элементом для построения хромофорных фрагментов – молекула тиофена [3–7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чтобы получить правильное представление о механизме формирования спектрально-люминесцентных свойств дендритной макромолекулы необходимо: идентифицировать хромофорный фрагмент; определить характер взаимодействия хромофорных фрагментов, выяснить наличие и установить механизм переноса энергии электронного возбуждения между фрагментами. Для идентификации хромофорного фрагмента дендримера применялся метод исследования спектрально-люминесцентных свойств модельных соединений. В качестве модельных соединений нами были использованы низкомолекулярные соединения, близкие по строению фрагментам дендримера. Структурные формулы модельных соединений и пространственное строение исследованных работ дендритных макромолекул приведены на рис. 1 и 2.

Спектрально-люминесцентные характеристики дендритных макромолекул и модельных соединений определяли для их разбавленных растворов (концентрация  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  моль/л) в органических растворителях (тетрагидрофуран, *n*-гексан, этанол). Спектры поглощения получали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC при спектральной ширине щели монохроматора 2 нм. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измеряли в режиме счета фотонов на последова-

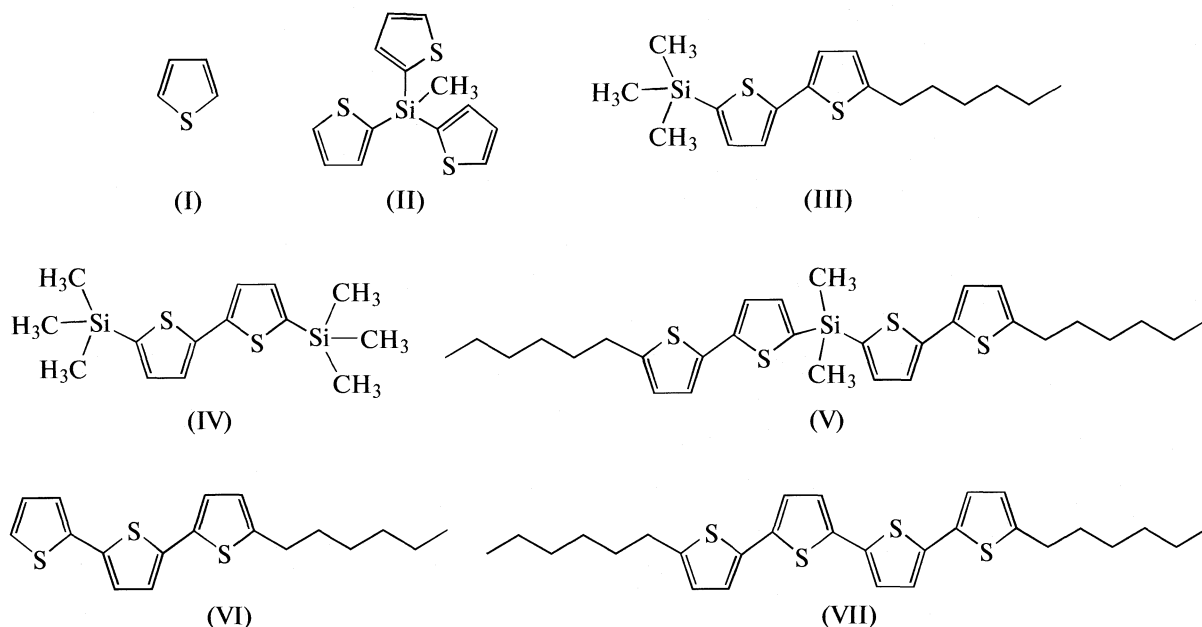
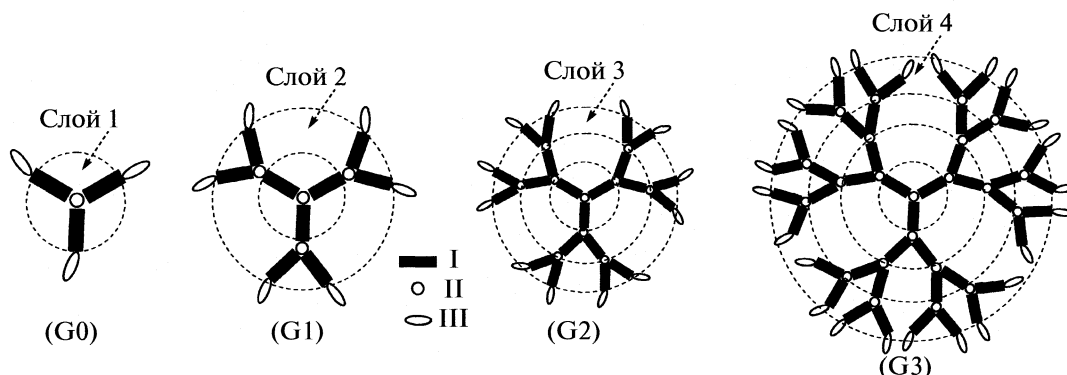


Рис. 1. Структурные формулы модельных соединений.

Рис. 2. Пространственное строение исследованных дендритных макромолекул; I — хромофоры: 2, 2'-битиофен; 2, 2': 5'2''-тертиофен; 2, 2': 5'2'' : 5'2''-кватротиофен; II — центр ветвления Si—CH<sub>3</sub>; III — концевая группа C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.

тельных временных интервалах. Спектральная ширина щели монохроматоров сканирующего спектрофлуориметра составляла 2 нм.

Квантовый выход люминесценции исследуемых соединений определяли путем сравнения с известным квантовым выходом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов [8]. В качестве стандартов для измерения квантового выхода использовали растворы следующих соединений: *n*-терфенила ( $\Phi_F = 0.90$ ), фенилфенилоксазола ( $\Phi_F = 0.91$ ), антрацена ( $\Phi_F = 0.27$ ), 1,4-бис-(5-фенилоксазол-2)бензола ( $\Phi_F = 0.98$ ) и родамина 6Ж ( $\Phi_F = 0.94$ ). Приведенные в работе квантовые выходы дендритных макромолекул являются средними, рассчитанными по результатам измерений относительно каждого из пяти стандартов.

Энергию чисто электронного 0–0-перехода определяли по пересечению нормированных спектров поглощения и люминесценции, а также по спектрам синхронного сканирования [9] (величины, полученные этими двумя методами хорошо согласуются друг с другом).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление спектрально-люминесцентных характеристик дендритных макромолекул и модельных соединений позволяет идентифицировать хромофорный фрагмент и установить характер взаимодействия между фрагментами макромолекулы. В таблице приведены экспериментальные данные, полученные нами для соединений I–V и G0–GIII: положение максимума длинноволно-

Спектральные характеристики модельных соединений I–V и дендритных макромолекул G0–GIII с хромофорами типа III и IV (растворитель – ТГФ)

Соединение	Поглощение			Люминесценция		$E_{00}$ , эВ
	$\lambda_{\max}^{\text{полгл}}$ , нм	$\epsilon_{\max}$ , л/(моль см)	$\epsilon_{\max}/n$	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$ , %	
I	227	5800	5800	—	—	—
II	238	17700	5900	—	—	—
III	318	19275	19275	378	5.8	3.53 (351.50 нм)
IV	318	20276	20276	379	6.0	3.53 (351.50 нм)
V	330	38819	19410	382	9.0	3.46 (358.25 нм)
G0	332	60925	20308	384	20.0	3.45 (359.00 нм)
GI	334	189233	21026	389	29.0	3.41 (363.25 нм)
GII	336	444000	21143	390	30.0	3.40 (364.75 нм)
GIII	336	870100	19335	391	30.0	3.39 (365.75 нм)

Обозначения:  $n$  – число хромофорных фрагментов в исследуемом соединении,  $E_{00}$  – энергия 0–0-перехода.

вой полосы поглощения ( $\lambda_{\max}^{\text{полгл}}$ ); величина молярного коэффициента экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения ( $\epsilon_{\max}$ ); положение максимума ( $\lambda_{\max}^{\text{фл}}$ ) и квантовый выход ( $\Phi_{\text{фл}}$ ) флуоресценции; энергия 0–0-перехода ( $E_{00}$ ).

Из приведенных в таблице экспериментальных результатов следует:

1) у соединений I (тиофен) и II (три молекулы тиофена, соединенные между собой атомом кремния) люминесценция отсутствует, тогда как соединения III и IV люминесцируют;

2) величина  $\epsilon_{\max}$  у соединений V, G0, GI, GII, и GIII равняется сумме молярных коэффициентов экстинкции модельных соединений III и IV, соответствующих их хромофорным фрагментам (отклонение менее 10%);

3) длинноволновое смещение положения 0–0 перехода у соединений V–GIII по отношению к положению 0–0-перехода модельных соединений составляет 6–15 нм, тогда как увеличение  $\pi$ -сопряжения при переходе от битиофена к тертиофену приводит к смещению спектров на 40–50 нм в сторону больших длин волн [10].

Спектральная форма полос поглощения и люминесценции при переходе от модельного соединения III к дендритным макромолекулам G0 и GIII изменяется незначительно (рис. 3). В спектре люминесценции дендритной макромолекулы GIII наблюдается слабо выраженная колебательная структура. Спектры поглощения и люминесценции соединений IV, V, GI и GII аналогичны приведенным на рис. 3.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что применение в качестве центра ветвления атома кремния приводит к

разрыву в цепи сопряженных связей. Следовательно, хромофорами, ответственными за формирование спектров поглощения и люминесценции олиготиофенсилановых дендримеров, являются фрагменты, разделенные атомами кремния. Аналогичные результаты были получены нами при использовании в качестве фрагментов дендримера G0 тер- и кватротиофена (модельные соединения VI и VII) [6, 7].

Незначительные, несмотря на малые расстояния между центрами хромофорных фрагментов (0.6–0.8 нм), отличия спектров поглощения и люминесценции дендритных макромолекул от спектров модельных соединений свидетельствуют о слабом влиянии хромофорных фрагментов друг на друга. Вероятно, это обусловлено достаточно жесткой разветвленной структурой дендритной макромолекулы, препятствующей образованию эксимеров и эксиплексов. Аналогичная ситуация имеет место для фенильных хромофоров поли- $n$ -ксилилена, тогда как спектр люминесценции полистирола, изомером которого является поли- $n$ -ксилилен, имеет значительные отличия от спектра фенильных хромофоров. Это связано с тем, что в полистироле возможно образование сэндвичевой структуры, в результате чего наблюдается эксимерная флуоресценция полистирола [11].

Понижение энергии 0–0-перехода на 0.07–0.14 эВ, при переходе от модельных соединений III и IV к соединениям типа V, G0, GI, GII, и GIII, вероятно, обусловлено как индукционным эффектом, так и изменением эффективного локального поля, действующего на хромофорный фрагмент. Действительно, объединение молекул битиофена в структуры типа G0–GIII приводит к изменению ближнего окружения (координационной сферы) хромофора по сравнению с локальным окружением модельных молекул III и IV в



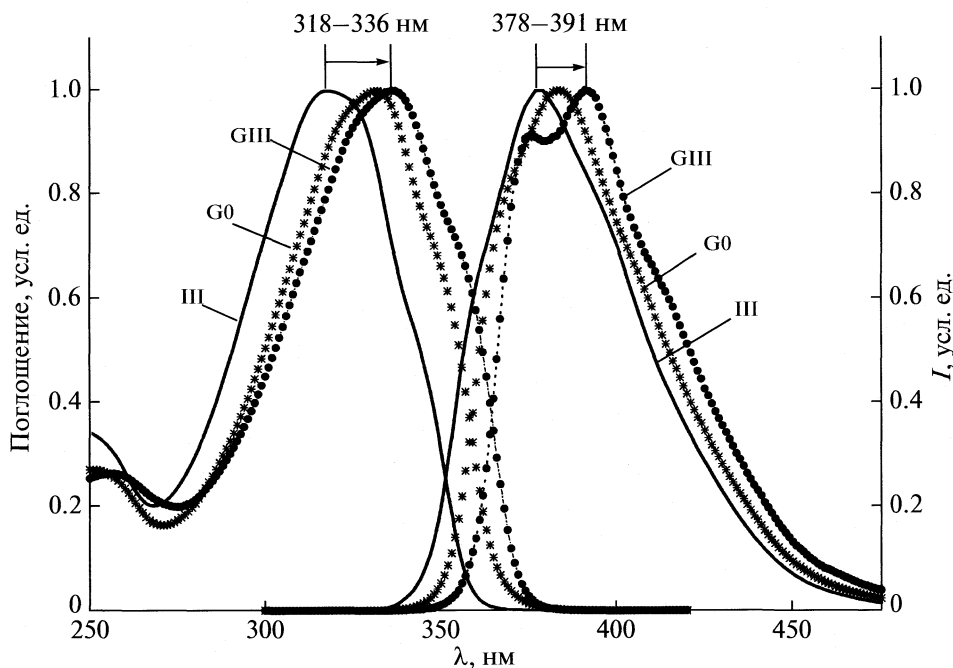


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции соединений III, G0 и GIII.

том же растворителе. Изменение конфигурации ближнего окружения может приводить к смещению относительного расположения поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных состояний хромофорного фрагмента. При этом в дендритных молекулах первой (G1), второй (GII) и третьей (GIII) генераций в отличие от дендримера нулевой генерации (G0) становится возможным существование двух типов люминесцирующих центров, отличающихся энергией чисто электронного перехода: А – люминесцирующие фрагменты, расположенные на периферии дендритной макромолекулы; Б – люминесцирующие фрагменты, расположенные во внутренних слоях дендритной макромолекулы (рис. 2).

С целью идентификации этих центров нами была использована методика прямого экспериментального измерения контуров чисто электронных полос люминофоров в растворах [12]. Суть методики состоит в регистрации люминесценции при одновременном (синхронном) сканировании возбуждающего и регистрирующего монохроматоров, настроенных на одну длину волны. При таком подходе результирующий спектр индивидуального центра в растворе представляет собой узкий пик (резонансный спектр), спектральная зависимость которого отражает распределение центров люминесценции по энергиям (неоднородное уширение) и для одного типа центров описывается функцией нормального распределения (гауссов контур). Максимум резонансного спектра в этом случае соответствует положению чисто электронного перехода. В случае нескольких типов лю-

минесцирующих центров резонансные спектры представляют собой суперпозицию элементарных чисто электронных полос, принадлежащих разным типам центров. Посредством математической обработки [13] можно выделить эти полосы и, таким образом, идентифицировать люминесцирующие центры.

На рис. 4 приведены резонансные спектры, полученные для растворов соединения G0 (битиофенсилановый дендример нулевой генерации) и соединения GII (битиофенсилановый дендример второй генерации). Резонансный спектр соединения G0 хорошо аппроксимируется одним контуром гауссовой формы, в то время как для аппроксимации резонансного спектра соединения GII требуется использовать два таких контура.

Из рассмотрения резонансных спектров можно сделать вывод о наличии в дендритной макромолекуле GII двух типов хромофорных фрагментов: коротковолнового с частотой 0–0-перехода  $27835\text{ см}^{-1}$  (359.25 нм) и длинноволнового с частотой 0–0-перехода  $27390\text{ см}^{-1}$  (365 нм). Отнесение коротковолнового центра к типу А сделано на том основании, что 0–0-переход соединения G0 (только периферийные фрагменты) расположен выше, чем у соединения GIII. Слабую интенсивность люминесценции коротковолновых фрагментов по сравнению с люминесценцией длинноволновых фрагментов можно объяснить наличием эффективного переноса энергии электронного возбуждения от периферийных к внутренним хромофорным фрагментам.

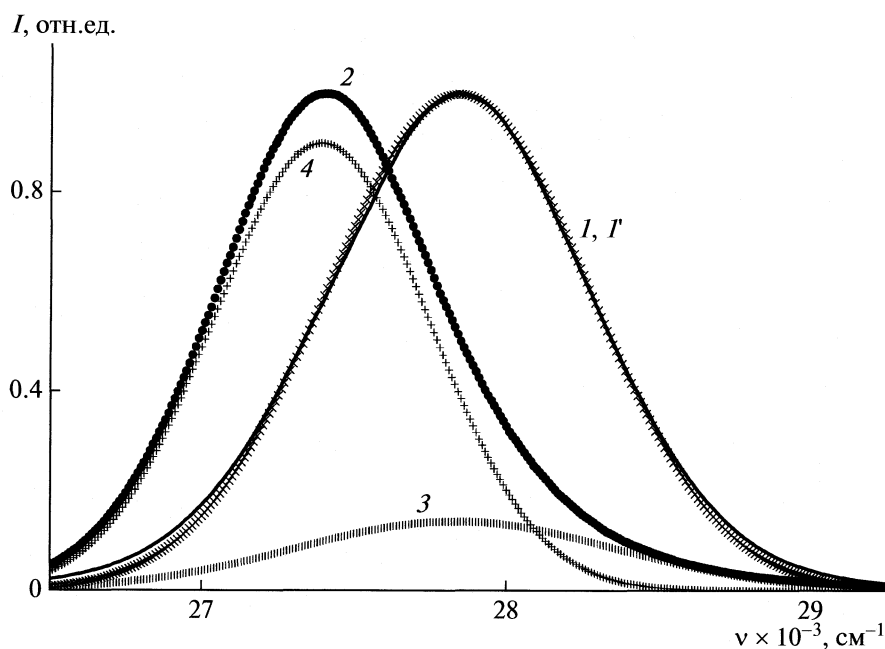


Рис. 4. Резонансные спектры соединений G0 (1) и GII (2); 1, 3 и 4 – контуры аппроксимации  $27840 \text{ cm}^{-1}$  (359 нм),  $27835 \text{ cm}^{-1}$  (359.25 нм) – контур А,  $27390 \text{ cm}^{-1}$  (365 нм) – контур Б.

Поскольку в олиготиофенсилановых дендримерах электронные оболочки молекул-хромофоров практически не перекрываются, перенос энергии электронного возбуждения будет происходить, в основном, по индуктивно-резонансному (диполь-дипольному) механизму. Константа скорости диполь-дипольного переноса энергии определяется соотношением  $k_{\text{ДА}} = 1/\tau_{\text{Д}}^0 (R_{\text{ДА}}^0/R_{\text{ДА}})^6$ , где  $\tau_{\text{Д}}^0$  – среднее время жизни возбужденного состояния донора при отсутствии тушителя (акцептора);  $R_{\text{ДА}}$  – расстояние между молекулами;  $R_{\text{ДА}}^0$  – критическое расстояние переноса, при котором перенос и излучательная дезактивация энергии равновероятны [14]. Расстояния между хромофорными фрагментами в дендритной макромолекуле фиксированы и очень малы (0.5–0.8 нм). Фиксированы и взаимные ориентации хромофорных фрагментов (кроме поворота вокруг связи Si–C). Следовательно, эффективность переноса энергии между фрагментами дендритной макромолекулы будет определяться величиной  $R_{\text{ДА}}^0$ , которая зависит от интеграла перекрывания спектров поглощения и люминесценции хромофорных фрагментов, их взаимной ориентации и квантового выхода флуоресценции фрагмента – донора энергии.

В случае молекул, состоящих из тождественных фрагментов (например соединение G0 с би-, тер- или кватро-тиофеновыми фрагментами) экс-

периментальное наблюдение безызлучательного переноса затруднено. В связи с этим исследование закономерностей процесса индуктивно-резонансного переноса энергии в дендримерах было проведено нами для структуры типа G0 с двумя би-тиофеновыми (III) и одним тер-тиофеновым (VI) хромофорными фрагментами G0(2III–VI).

На рис. 5 приведены спектры поглощения и люминесценции дендримера G0(2III–VI). Спектр поглощения этого дендримера можно представить в виде суммы спектров би- и тер-тиофеновых фрагментов. Хорошее согласие с измеренным спектром поглощения достигается, когда оптическая плотность каждого из слагаемых пропорциональна произведению числа молекул би- или тер-тиофена на соответствующее значение молярного коэффициента экстинкции, а спектры би- и тер-тиофеновых фрагментов смещены в длинноволновую область относительно спектров растворов соединений III и VI. При этом они точно совпадают со спектрами структур типа G0, состоящих из только би- или тер-тиофеновых хромофоров соответственно.

Для определения эффективности индуктивно-резонансного переноса энергии ( $Q_{\text{ИРП}}$ ) по спектрам поглощения и спектрам люминесценции, полученным при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{ДА}}$ , на которой свет поглощают как донор, так и акцептор энергии, и светом с длиной

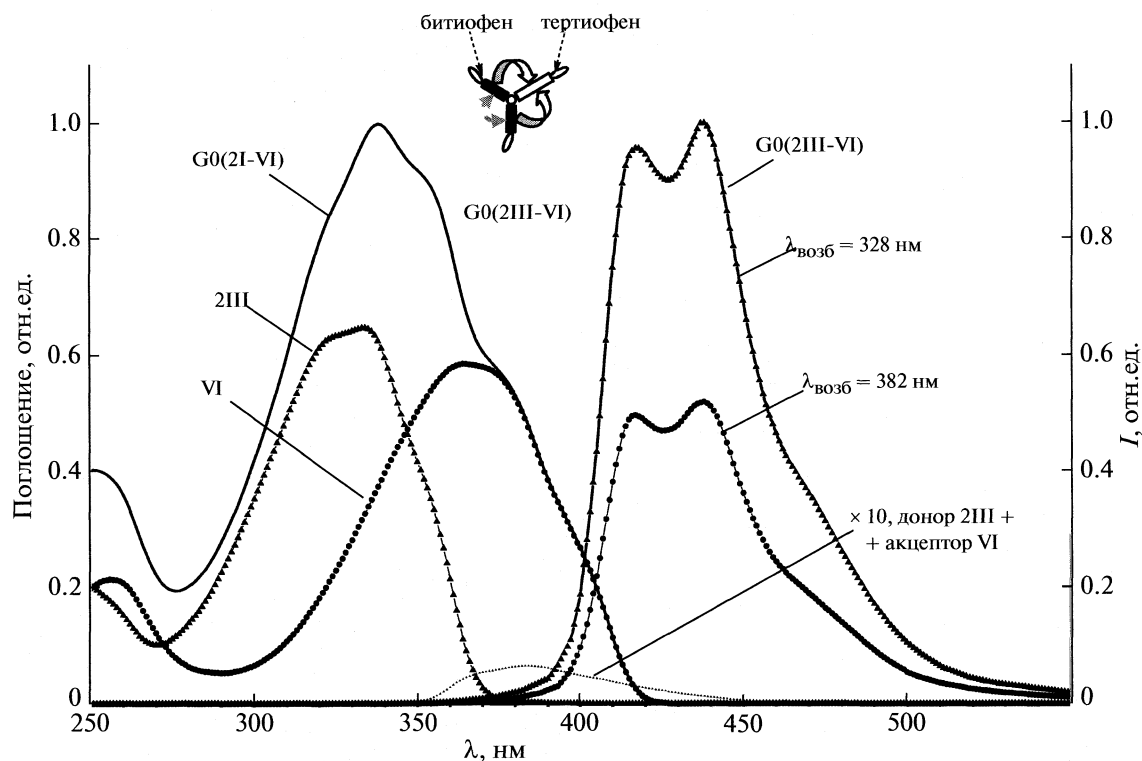


Рис. 5. Перенос энергии электронного возбуждения между би- (донор) и тер- (акцептор) тиофеновыми фрагментами в дендримере нулевой генерации G0(2III-VI).

волны  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{A}}$ , на которой свет поглощает только акцептор, легко получить выражение:

$$Q_{\text{ИРП}} = \frac{F_{\text{A}}(\lambda_{\text{люм}}^{\text{A}}, \lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}}) A_{\text{A}}(\lambda_{\text{возб}}^{\text{A}})}{F_{\text{A}}(\lambda_{\text{люм}}^{\text{A}}, \lambda_{\text{возб}}^{\text{A}}) A_{\text{D}}(\lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}})} - 1,$$

где  $A_{\text{D}}(\lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}})$  – поглощательная способность донора энергии на длине волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}}$ ;  $A_{\text{A}}(\lambda_{\text{возб}}^{\text{A}})$  – поглощательная способность акцептора энергии на длине волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{A}}$ ;  $F_{\text{A}}(\lambda_{\text{люм}}^{\text{A}}, \lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}})$  – интенсивность в спектре люминесценции акцептора энергии при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{DA}}$ ;  $F_{\text{A}}(\lambda_{\text{люм}}^{\text{A}}, \lambda_{\text{возб}}^{\text{A}})$  – интенсивность в спектре люминесценции акцептора энергии при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}^{\text{A}}$ . Для вычисления эффективности переноса энергии следует использовать такой спектральный интервал, на котором спектры люминесценции донора и акцептора не перекрываются. Из рис. 5 следует, что для определения  $Q_{\text{ИРП}}$  пригоден интервал от 450 до 500 нм. Эффективность переноса энергии, определенная описанным способом, оказалась равной  $97 \pm 2\%$ .

Оценка эффективности переноса энергии электронного возбуждения может быть также сделана на основании выражения Ферстера для

случая диполь-дипольной связи с учетом того обстоятельства, что вероятность переноса энергии между любыми двумя фрагментами определяется всеми окружающими фрагментами дендримера. Расчет с учетом взаимодействия всех фрагментов дает эффективность переноса энергии 97%, что согласуется с экспериментальными результатами. Хорошее соответствие расчета эффективности переноса энергии с экспериментальными результатами для случая би- и тертиофеновых фрагментов позволило нам применить метод расчета по формуле Ферстера для вычисления эффективности переноса энергии между одинаковыми хромоформными фрагментами в соединениях типа GI, GII и GIII. Оказалось, что если учитывать длинноволновое смещение спектров внутренних фрагментов по отношению к спектрам периферийных фрагментов ( $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ), то расчетная эффективность переноса энергии электронного возбуждения от периферийных к внутренним хромоформным фрагментам составляет  $60\text{--}80\%$ .

Таким образом, процесс формирования спектров поглощения и люминесценции бифиофенсилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций представляется следующим образом. Хромофорные фрагменты дендримера поглощают фотоны возбуждающего излучения независимо друг от друга. Следовательно, их вклад в формирование спектра поглощения дендритной макромолекулы одинаков. С возбужденных периферийных

хромофорных фрагментов значительная часть энергии электронного возбуждения (60–80%) безызлучательным путем переносится на внутренние, после чего происходит испускание фотонов люминесценции хромофорными фрагментами внутренних слоев дендритной макромолекулы. Следовательно, основной вклад в формирование спектра люминесценции дендритной макромолекулы вносят хромофорные фрагменты, расположенные во внутренних слоях дендримера.

Если внутренние битиофеновые фрагменты имеют более высокий квантовый выход флуоресценции, чем периферийные, то наличие эффективного переноса энергии электронного возбуждения от периферийных к внутренним хромофорным фрагментам объясняет возрастание квантового выхода битиофенсилановых дендримеров с ростом генерации G0, GI и GII (таблица). Увеличение квантового выхода внутренних битиофеновых фрагментов может быть обусловлено изменением конфигурации ближнего окружения, приводящим к смещению относительного расположения поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных (как синглетных, так и триплетных) состояний хромофорного фрагмента. Возрастание квантового выхода люминесценции является, по-видимому, специфической особенностью молекул битиофена, поскольку для дендримеров с фрагментами типа VI (тертиофен) и VII (кватротиофен) возрастания квантового выхода нами не обнаружено. Вместе с тем известна высокая чувствительность квантового выхода люминесценции битиофена к изменениям конфигурации молекулы при введении заместителей в различных положениях [10].

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундамен-

тальных исследований (код проекта № 07-03-01037а), Российскому федеральному агентству по науке и инновациям (контракт № 02.513.12.3101) и Программе Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-129.2009.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gronowitz S., Hörnfeldt A.-B.* Thiophenes. Elsevier, Oxford: 2004. P. 964.
2. *Shin-Chun Lo, Paul L. Bum* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1097.
3. *Пономаренко С.А., Музафаров А.М., Борщев О.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 673.
4. *Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Surin N.M. et al.* // Organometallics, 2007. V. 26. P. 5165.
5. *Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M., Muzaфаров А.М.* // Org. Lett. 2008. V. 10. P. 2753.
6. *Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 447.
7. *Борщев О.В., Пономаренко С.А., Шумилкина Е.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. В печати.
8. *Demas J.N., Crosby G.A.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 991.
9. *Родионов А.Н., Некрасов В.В., Родионова Г.Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1988. № 1. С. 36.
10. *Demanze, Cornil J., Garnier F.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 4553.
11. *Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маилян К.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33А. № 7. С. 1525.
12. *Некрасов В.В., Волкова Л.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. С. 806.
13. *Фок М.В.* // Тр. ФИАН. Люминесценция и линейная оптика. 1972. Т. 59. С. 3.
14. *Förster Th.* // Ann. der Phys. 1948. B. 2. S. 55.

УДК 577.150.3

## МЕХАНИЗМ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ ПРИ АДсорбЦИИ НА СИЛИКАТНЫХ АДсорбЕНТАХ НА ПРИМЕРЕ ЛИЗОЦИМА И $\beta$ -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 2010 г. Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко, Р. А. Овсянников, Л. Ф. Агякшева, Е. Е. Князева, И. И. Иванова

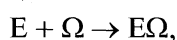
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет  
E-mail: Chukhrai@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 22.12.2009 г.

С помощью кинетического анализа адсорбции лизоцима и  $\beta$ -галактозидазы на силихроме, силикагеле и мезопористом силикате показано, что адсорбция соответствует двухстадийной схеме, включающей обратимую “преадсорбцию” и необратимое связывание димеров. Вычислены соответствующие константы скорости адсорбции, десорбции и димеризации. Установлено, что  $\beta$ -галактозидаза, адсорбированная на силикагеле и мезопористом силикате, сохраняет ~20% активности, а на силихроме – более 30%.

Адсорбция как метод иммобилизации ферментов позволяет осуществлять необратимую связь белка с твердой поверхностью без существенной потери его каталитических свойств. Однако необратимость адсорбции вносит принципиальные трудности в теоретическую трактовку наблюдаемых явлений. Современные физико-химические теории применимы лишь к предельным случаям, относящимся либо к хаотическому распределению адсорбата, описываемому законом случая, либо к термодинамически равновесным слоям, каковыми адсорбционные слои ферментов не являются. Поэтому на первый план выступает кинетическое изучение процессов необратимой адсорбции белка.

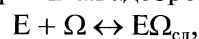
Особенности белка как адсорбата подробно рассмотрены в работе [1], предлагающей кинетический анализ ряда возможных механизмов адсорбции и аргументированный выбор одного из них. В соответствии с этой концепцией необратимая адсорбция белка на однородной поверхности не протекает в виде односторонней, кинетически необратимой реакции



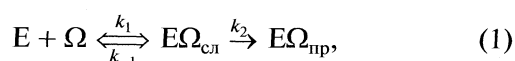
где  $E$  – молекула фермента, а  $\Omega$  – свободное место на поверхности адсорбента, эквивалентное молекулярной площадке адсорбированного фермента –  $E_{\text{адс}}$ .

Как правило, адсорбция фермента, обладающего контактной площадкой от 15 до 150 нм<sup>2</sup> и более, происходит в результате многоточечного связывания белка с носителем. При этом возникает контакт фермент–носитель ( $E\Omega$ ) с определенным структурным соответствием между сильно взаимодействующими участками поверхности

фермента и носителя – специфический прочный контакт ( $E\Omega_{\text{пр}}$ ). Возникновению этого контакта предшествует обратимая адсорбция



где  $E\Omega_{\text{сл}}$  – неспецифический слабый контакт. Он возникает в результате случайного соударения молекулы фермента с поверхностью носителя. Энергия связи адсорбата с поверхностью достаточно мала, поэтому можно ожидать обратимости адсорбции. Модельным представлениям соответствует схема



где  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , и  $k_2$  – кинетические константы скорости адсорбции, десорбции и прочного связывания соответственно.

Цель настоящей работы – рассмотреть в рамках схемы (1) кинетические закономерности адсорбции ферментов гидролиза гликозильной связи: яичного лизоцима и  $\beta$ -галактозидазы из *Penicillium canescens* (LAC) на силикатных адсорбентах с различными параметрами пористой структуры, установить механизм адсорбции в каждом случае и получить количественные характеристики процесса.

В качестве адсорбатов выбраны белки, различающиеся по функциональному назначению, молекулярной массе, размеру и олигомерному составу. Лизоцим (КФ 3.2.1.17) и LAC (КФ 3.2.1.23) гидролизуют O-гликозильные связи в мукополисахаридах (стенки бактерий) и полисахаридах соответственно. Подобно всем белкам лизоцим и LAC имеют весьма сложную топографию поверхности молекулы. Например, данные PCA [2] свидетельствуют, что молекула лизоцима компактна, доста-

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры адсорбентов

Адсорбент	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г
Силикагель	23	—
Силохром	120	1.0
Мезопористый силикат	670	0.6

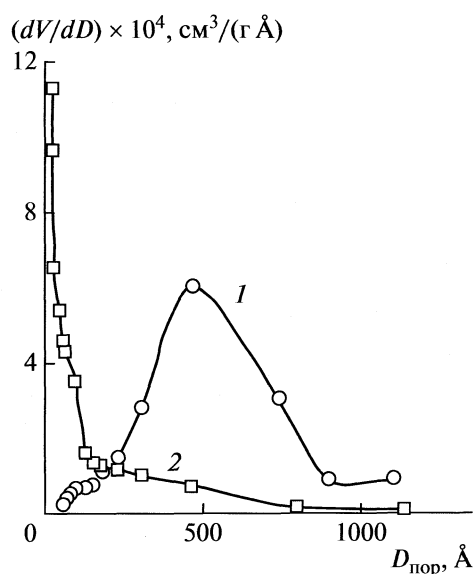
точно устойчива и имеет топографию поверхности с чередующимися полярными и гидрофобными областями, что обеспечивает ей хорошие перспективы как адсорбата [3, 4]. Это же свойство является проблемой в офтальмологии, поскольку лизоцим содержится в окулярной жидкости и весьма активно адсорбируется на контактных линзах. Молекула лизоцима представляет собой одну полипептидную цепь, состоящую из 129 аминокислотных остатков с четырьмя дисульфидными связями,  $M_r = 14300$ . Это — удлиненный сфероид с двумя областями, разделенными активным центром. Размеры боковой части молекулы приблизительно  $3 \times 4.5$  нм, а концевой —  $3 \times 3$  нм [5].

ЛАС из *Pen. canescens* ( $M_r$  мономера — 120000) обладает общими со всеми известными грибными ферментами свойствами, однако авторы [6] отмечают и некоторые особенности ЛАС из *Pen. canescens*. Этот фермент активен не только в кислой, но и в нейтральной среде, что выгодно отличает его от других лактаз грибного происхождения и расширяет перспективы практического использования. Помимо активности в реакциях гидролиза лактазы участвуют в реакциях трансгликозилирования при синтезе олиго- и полисахаридов [7].

$\beta$ -Галактозидаза из *Pen. canescens* является тетрамером, размер молекулы  $12 \times 12$  нм [8].

Термостабильность и высокая активность ЛАС *Pen. canescens* делают целесообразным иммобилизацию этого фермента на различных твердых носителях и поиск факторов, увеличивающих стабильность и активность. В качестве носителей исследованы тозилированная хлопчатобумажная ткань, хитозан, сефароза-4В, пенный полиуретан и некоторые другие адсорбенты [9, 10]. Наибольшее количество фермента адсорбируется на поверхности хитозана, где он проявляет высокую стабильность и активность в реакции гидролиза лактозы в молочной сыворотке.

Лизоцим оказался хорошим адсорбатом при адсорбции на мезопористых молекулярных ситах типа MCM-41 и SBA-15 [3, 4, 11]. Максимальная адсорбция лизоцима на AISBA-15 ( $S_{уд} = 604$  м<sup>2</sup>/г и  $D_{пор} \sim 12$  нм) составила 580 мг/г (рН 9.6). Кривые сорбции лизоцима при  $T = const$  в интервале рН 6.5–10.5 соответствуют модели изотерм Ленгмюра (тип L), тогда как кривые сорбции, полученные при рН 12, соответствуют модели S-образных изотерм (тип S) [3]. В работах [4, 11] приведены данные по адсорбции лизоцима на молекулярных мезопористых ситах SBA-15 и показано, что предельная адсорбция зависит от рН, увеличиваясь от 250 до 500 мг/г с повышением рН от 5 до 8. Величина адсорбции приблизительно одинакова на образцах, размер пор которых составляет 8 и 24 нм и значительно меньше на образце с размером пор 4 нм. Авторы [4, 11] полагают, что на мезопористом силикате SBA-15 с диаметром пор 4 нм адсорбция лизоцима происходит только на внешней поверхности носителя.



**Рис. 1.** Распределение объема пор по их диаметру для силохрома (1) и мезопористого силиката (2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Ферменты.** Исследована адсорбция лизоцима из яичного белка (НПО “Биохимреактив”), ЛАС из *Pen. canescens* (штамм F-178) полученной во ВНИИ “Биотехника”. Содержание белка в препаратах определено методом Брэдфорда и составляет 15% в ЛАС и 52% — в лизоциме.

**Адсорбенты.** Использовали два адсорбента промышленного производства — гидротермальный широкопористый силикагель (силикагель) и силохром С-120 (силохром). Третий адсорбент — мезопористый силикат (МС) — синтезирован методом мицеллярного темплатирования. В качестве темплата использовали полиэтиленгликоль. Характеристики пористой структуры адсорбентов, приведенные в табл. 1, определяли из изотермы низкотемпературной адсорбции азота, полученной на порометре ASAP 2010N (Micromeritics). На рис. 1 приведены кривые распределения пор по размерам для силохрома и МС.

*Адсорбционные измерения.* Адсорбцию лизоцима проводили из фосфатного буферного раствора pH 6.0. За кинетикой адсорбции ферментов следили по изменению концентрации белка в контактных растворах. Концентрацию лизоцима определяли спектрофотометрически при 280 нм. Адсорбционные измерения осуществляли при начальных концентрациях лизоцима 25–70 мкМ, время адсорбции варьировали от 0.5 до 7 ч.

Адсорбцию ЛАС проводили в оптимуме pH активности фермента (pH 4.5) из фосфат-цитратного буфера. Концентрацию ЛАС в контактных растворах считали пропорциональной ферментативной активности. Активность фермента определяли по начальной скорости гидролиза синтетического субстрата *o*-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозид (Sigma). Спектрофотометрически при 420 нм анализировали содержание *o*-нитрофенола в продуктах реакции гидролиза. Поскольку окрашивание *o*-нитрофенола проявляется только в щелочной среде, а реакцию гидролиза проводили в оптимуме активности фермента при pH 4.5, то через определенные промежутки времени из реакционной среды отбирали пробу с объемом 0.5 мл и помещали в пробирку с 1 М раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Начальную концентрацию фермента изменяли в пределах 0.07–7 мкМ, адсорбционные измерения проводили при временах адсорбции 1–300 ч.

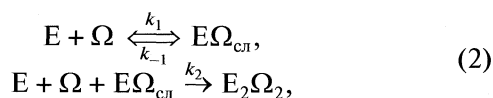
Величину адсорбции рассчитывали по разнице начальной и текущей концентрации ферментов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уже первые данные о структуре лизоцима, полученные в 60-х годах [2], указывают на неоднородность топографии поверхности белка и наличие неодинаковых контактных участков, ответственных как за межбелковое связывание с образованием ассоциатов типа димеров, так и возможностью многоточечного связывания белка с адсорбентом. Усложнение реальной схемы адсорбции белка состоит в том, что даже при необратимости связывания экспериментально обнаруживается обратимая “преадсорбционная” стадия [1, 12, 13]. Простейшая кинетическая схема адсорбции фермента на твердом носителе, учитывающая наличие обратимой стадии, предложена в [1] и имеет вид (1).

Подробный кинетический анализ этой схемы приведен в работе [1], а способы расчета кинетических постоянных содержатся также в [12–14] на примере ЛАС, пероксидазы и гемоглобина.

Если прочно связанными оказываются не мономеры, а димеры E<sub>2</sub>, как показано в работе [13] для ЛАС, то кинетической схемой будет:



где  $k_2$  – константа скорости димеризации через раствор.

Согласно схеме (2) необратимая стадия связана с возникновением на поверхности необратимо связанного димера E<sub>2</sub>, прочность которого поддерживается межбелковыми связями и многоточечным взаимодействием с поверхностью.

Для определения кинетических констант в обоих случаях применимо уравнение

$$\frac{1}{t} \ln \left( \frac{1 - a\theta}{1 - \theta} \right) = \eta_1 + \eta_2 t, \quad (3)$$

где  $\theta = E_{\text{адс}}/E_{\text{max}}$  – степень заполнения носителя ферментом,  $E_{\text{адс}}$  и  $E_{\text{max}}$  – количество фермента в адсорбционном слое и при монослойном заполнении соответственно;  $a = E_{\text{max}}/E_0V$ , где  $V$  – объем раствора. Значения параметров  $\eta_1$  и  $\eta_2$  равны соответственно

$$\eta_1 = (1 - a)k_1E_0,$$

$$\eta_2 = (a - 1)/2xk_1E_0(k_{-1} - k_2E_0) \quad [1].$$

На графиках, построенных по экспериментальным данным в координатах линейного уравнения (3) когда  $VE_0 \neq E_{\text{max}}$  (т.е.  $a \neq 1$ ) отрезки, отсекаемые на ординате, равны

$$R_{\text{орд}} = k_1(1 - a)E_0. \quad (4)$$

При этом значение  $k_1$

$$k_1 = R_{\text{орд}}V/(VE_0 - E_{\text{max}}). \quad (5)$$

Отрезок  $R_{\text{абс}}$ , отсекаемый на абсциссе, различен для разных кинетических схем [1].

1. Если прямая в координатах уравнения (3) параллельна оси абсцисс, адсорбция протекает в одну стадию необратимо.

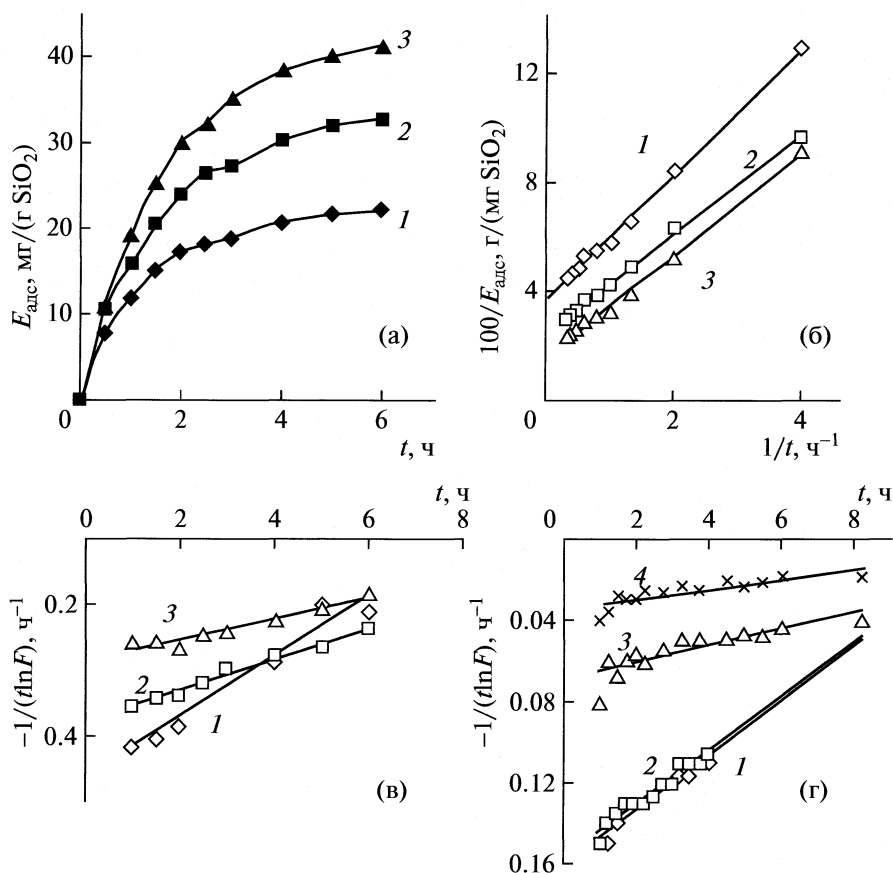
2. Если величина  $R_{\text{абс}}$  не зависит от  $E_0$ , то будет справедлива кинетическая схема (1), т.е. обратимая адсорбция фермента с последующим прочным связыванием.

$$R_{\text{абс}} = 2/k_{-1}. \quad (6)$$

3. Если  $R_{\text{абс}}$  зависит от величины  $E_0$  – реализуется схема (2). В этом случае речь может идти об ассоциации адсорбата путем присоединения молекул из объема раствора. График, построенный в координатах уравнения  $2/R_{\text{абс}}(E_0)$  согласно (7) позволяет найти  $k_{-1}$  и  $k_2$

$$2/R_{\text{абс}} = k_{-1} - k_2E_0. \quad (7)$$

На рис. 2а представлены кинетические кривые адсорбции лизоцима на силохроме при трех различных концентрациях белка. Эти кривые на рис. 2б представлены в двойных обратных координатах для вычисления предельной адсорбции ( $E_{\text{пред}}$ ) при данной начальной концентрации белка, чтобы затем вычислить максимальную адсорбцию ( $E_{\text{max}}$ ) при монослойном заполнении. Для установления механизма адсорбции кинетические кривые на рис. 2в представлены в координатах



**Рис. 2.** Кинетика адсорбции лизоцима на силохроме (а) при начальных концентрациях белка 33 (1), 46 (2) и 60 (3) мкМ. Навеска адсорбента 50 мг,  $V = 3$  мл, фосфатный буфер pH 6.0. Определение предельной адсорбции ( $E_{\text{пред}}$ ) для кинетических кривых рис. 1а в двойных обратных координатах (б). Определение кинетических констант обратимой адсорбции лизоцима (в) в координатах уравнения (3);  $F = (1 - a\theta)/(1 - \theta)$ . Кинетика адсорбции лизоцима на мезопористом силикате (г) в координатах уравнения (3) при начальных концентрациях белка 28.6 (1), 40.7 (2), 56.3 (3) и 68.3 (4) мкМ. Навеска адсорбента 20 мг,  $V = 2$  мл, фосфатный буфер pH 6.0.

уравнения (3). На рис. 3 приведены аналогичные зависимости для адсорбции LAC на MC при различных концентрациях белка. Из рис. 2в и 3в видно, что  $R_{\text{абс}}$  зависит от величины  $E_0$  и, следова-

тельно, реализуется схема (2). Это означает, что молекулы  $E$  на первой стадии адсорбции обратимо связываются с поверхностью. К адсорбированным молекулам доадсорбируются молекулы белков из контактного раствора, на поверхности возникают необратимо адсорбированные ассоциаты. Данный механизм реализуется и при адсорбции LAC, на силикагеле [13]. Таким образом, несмотря на различия в параметрах пористой структуры использованных адсорбентов (см. рис. 1 и табл. 1) и размерах белковых молекул, при их адсорбции реализуется один и тот же кинетический механизм.

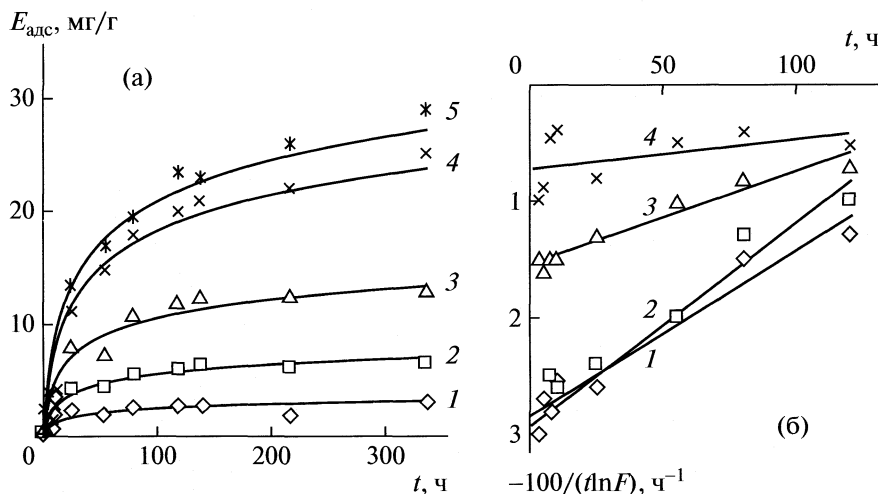
В табл. 2 приведены данные по расчету кинетических параметров адсорбции лизоцима на силохроме и мезопористом силикате в рамках схемы (2). Константы скорости десорбции ( $k_{-1}$ ) и димеризации через раствор ( $k_2$ ) рассчитывали с использованием уравнения (7), для расчета константы скорости адсорбции  $k_1$  использовано уравнение (5).

В табл. 3 приведены величины адсорбции лизоцима и LAC на различных адсорбентах и значения

**Таблица 2.** Расчет кинетических параметров схемы (2) для адсорбции лизоцима на силохроме (С) и мезопористом силикате (МС)

$E_0$ , мкМ	$-R_{\text{орд}}$ , ч $^{-1}$	$R_{\text{абс}}$ , ч	$a$	$k_1$ , М $^{-1}$ с $^{-1}$
С, $E_{\text{max}} = 100$ мг/г, $k_{-1} = 8 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$ , $k_2 = 0.9$ М $^{-1}$ с $^{-1}$				
33.0	0.46	10.7	3.6	1.5
46.0	0.38	17.3	2.6	1.4
60.0	0.30	20	2	1.4
МС, $E_{\text{max}} = 110$ мг/г, $k_{-1} = 6.4 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$ , $k_2 = 0.4$ М $^{-1}$ с $^{-1}$				
28.6	0.16	12.0	2.75	0.9
40.7	0.16	11.8	1.9	1.2
56.3	0.07	16.8	1.4	0.9
68.3	0.04	14.6	1.2	0.9





**Рис. 3.** Кинетика адсорбции LAC на мезопористом силикате (а) при начальных концентрациях белка 0.07 (1), 0.13 (2), 0.27 (3), 0.53 (4) и 0.67 (5) мкМ. Навеска адсорбента 50 мг, V = 5 мл, 0.1 М фосфат-цитратный буфер pH 4.5. Определенные кинетические константы адсорбции LAC (б) в координатах уравнения (3) при начальных концентрациях белка 0.13 (1), 0.27 (2), 0.53 (3) и 0.67 (4) мкМ;  $F = (1 - a\theta)/(1 - \theta)$ .

кинетических констант адсорбционного процесса, рассчитанные из экспериментальных данных.

Сравнение значений бимолекулярных констант скорости адсорбции  $k_1$  и скорости димеризации  $k_2$  для каждого фермента показывает, что они возрастают с увеличением размеров пор адсорбентов. По-видимому, минимальные скорости адсорбции на адсорбенте МС обусловлены существующими стерическими ограничениями его неоднороднопористой структуры.

Если сравнить константы скорости мономолекулярного процесса десорбции, то можно отметить, что  $k_{-1}$  минимальна ( $0.43 \text{ с}^{-1}$ ) при адсорбции большой молекулы LAC на адсорбенте с меньшими размерами пор. Самое большое значение этой константы составляет  $8 \text{ с}^{-1}$  и соответствует адсорбции лизоцима на поверхности силохрома.

Следует обратить внимание и на величины молекулярных площадок лизоцима и LAC на поверхности адсорбентов. По сравнению с теоретической площадкой ( $14 \text{ нм}^2$ ) для лизоцима на по-

верхности силохрома она составляет  $29 \text{ нм}^2$ , а на мезопористом силикате —  $145 \text{ нм}^2$ . Это значит, что лизоцим занимает  $\sim 50\%$  поверхности силохрома и лишь около  $10\%$  поверхности силиката МС. Учитывая неоднородное распределение пор по размерам в случае этого адсорбента (см. рис. 1), можно рассчитать, что для адсорбции лизоцима доступны поры, размер которых превышает  $7 \text{ нм}$ , а частично адсорбция происходит в устьях пор и на внешней поверхности. Молекулярные площадки LAC на поверхности этих же адсорбентов значительно больше, чем для лизоцима, поскольку молекула этого фермента, являющегося тетрамером, гораздо больше молекулы лизоцима. Для адсорбции LAC могут быть доступны внешняя поверхность и поры значительно большего размера, чем в случае лизоцима.

В табл. 4 приведены кинетические параметры реакции гидролиза *o*-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозид, катализируемой LAC, в растворе и в адсорбционных слоях на поверхности МС, сило-

**Таблица 3.** Величина адсорбции (A, мг/г), кинетические константы и площадки, занимаемые молекулой белка на поверхности адсорбента ( $S_m, \text{ нм}^2$ )

Образец	A	A	$S_m$	$k_1, \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$k_{-1} \times 10^5 \text{ с}^{-1}$	$k_2, \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$
Лизоцим/МС	110	0.16	145	0.9	6.4	0.4
Лизоцим/силохром	100	0.83	29	1.4	8.0	0.9
LAC/МС	60	0.09	8900	9.0	0.43	3.7
LAC/силохром	16.7	0.14	5700	37	1.6	—
LAC/силикагель	9.2	0.40	2000	60	1.7	5.5

Примечание. Теоретические молекулярные площадки  $14 \text{ нм}^2$  для лизоцима и  $144 \text{ нм}^2$  для тетрамера LAC. Интервалы исследованных концентраций  $30\text{--}70 \text{ мкМ}$  для лизоцима и  $0.07\text{--}0.7 \text{ мкМ}$  для LAC.

**Таблица 4.** Кинетические параметры реакции гидролиза *o*-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозида при pH 4.5 в 0.1 М цитрат-фосфатном буфере, катализируемой LAC в растворе и в адсорбционных слоях

Катализатор	$K_M$ , мМ	$V$ , мкмоль/(мин мг)	$A_{уд}$ , %
LAC в растворе	1.2	66.4	100
LAC/силикагель	1.2	11.6	17
LAC/силохром	1.5	21	32
LAC/МС	3.6	10.5	16

хрома и силикагеля. Результаты проведенного исследования показывают, что фермент, адсорбированный на МС, слохроме и силикагеле, активен. Константа Михаэлиса для каталитической системы LAC/силикагель не изменяется по сравнению с гомогенной системой, свидетельствуя о сохранности кинетического механизма реакции в адсорбционном слое и отсутствии диффузионных ограничений. Наиболее существенные диффузионные ограничения, как и следовало ожидать, соответствуют образцу LAC/МС. Константа Михаэлиса в этом случае составляет 3.6, т.е. увеличивается второе по сравнению с ферментом в растворе. При этом каталитическая активность обоих гетерогенных катализаторов приблизительно одинакова. Наибольшей каталитической активностью среди гетерогенных образцов обладает катализатор LAC/силохром. В этом случае удается сохранить >30% активности фермента в растворе.

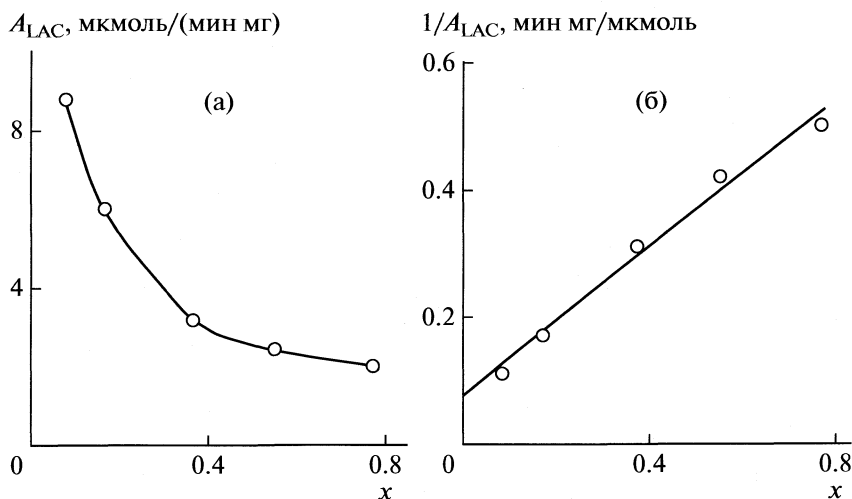
На рис. 4 показано, что активность LAC, адсорбированной на силикагеле, зависит от степени заполнения  $\theta$ . Монотонному уменьшению удельной каталитической активности (рис. 4а)

соответствует линейное уравнение, которое имеет вид

$$\frac{1}{A_{уд}} = \frac{1}{aC} + \frac{K_2\theta}{aC}, \quad (8)$$

где  $a$  – активность изолированных молекул адсорбированного фермента,  $C$  – параметр, пропорциональный произведению общей поверхности катализатора на число молекул фермента на единицу поверхности монослоя,  $K_2$  – константа равновесия ассоциации белка в адсорбционном слое [15]. Применение этого уравнения позволяет разделить эффект влияния поверхности и межбелковых взаимодействий и определить активность изолированных молекул адсорбированного фермента. При этом ассоциаты любого состава считаем неактивными. На рис. 4б показано, что экспериментальная зависимость активности LAC от степени заполнения спрямляется в координатах уравнения (8), что позволяет определить активность изолированных глобул  $a$ . Она оказалась равной 20.8 мкмоль/(мин мг), что примерно второе меньше активности фермента в растворе. Такое снижение активности есть результат конформационных изменений в активном центре LAC под влиянием носителя. Дальнейшее падение активности фермента в адсорбционном слое с повышением  $\theta$  является результатом межбелковых взаимодействий.

Таким образом, в данной работе получен биокатализатор LAC/силохром, активность которого составляет >30% активности фермента в растворе. Два других биокатализатора (LAC/МС и LAC/силикагель) сохраняют ~20% активности фермента в растворе. Для биокатализатора LAC/силикагель также показано, что активностью обладают только изолированные молекулы, а ассоциаты любого состава неактивны. Поскольку LAC является гли-



**Рис. 4.** Зависимость активности адсорбированной LAC от степени заполнения ( $x$ ) поверхности силикагеля (а). Определение удельной активности изолированных глобул LAC в координатах уравнения (8);  $A_0 = 20.8$  мкмоль/(мин мг) (б).

копротеидом, для повышения активности изолированных глобул при адсорбции можно использовать, например, совместную адсорбцию ЛАС с полисахаридами амилозой или гепарином [16]. При этом активность адсорбированных изолированных глобул ЛАС повышается до активности фермента в растворе. Второй путь повышения активности гетерогенного биокатализатора на основе адсорбированной ЛАС – поиск новых адсорбентов, затрудняющих непродуктивную ассоциацию в адсорбционных слоях фермента. Из трех исследованных нами адсорбентов наилучшим оказался силихром с максимумом на кривой распределения пор по размерам ~50 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. 1982. Сер. 2. Химия. Т. 23. № 6. С. 527.
2. Blake C.C.F., Koenig D.F., Vair G.A. et al. // Nature. 1965. V. 206. P. 757.
3. Vinu A., Murugesan V., Hartman M. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 7323.
4. Katiyar A., Li L., Smirniotis P., Pinto N.G. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1069. P. 119.
5. Kharakoz D.P., Sarvazzyan A.P. // Biopolymers. 1993. V. 33. P. 11.
6. Николаев И.В., Ходова О.М., Тимохина Е.А. и др. // Биохимия. 1989. Т. 54. Вып. 8. С. 1294.
7. Bednarski W., Kulikowska A. // Biotechnologia. 2007. № 2. P. 137.
8. Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2169.
9. Bednarski W., Kulikowska A. // Chemical Papers. 2006. V. 61. № 5. P. 364.
10. Budriene S., Gorochovceva N., Romaskevicius T. et al. // Central European J. Chemistry. 2005. V. 3. № 1. P. 95.
11. Katiyar A., Yadav S., Smirniotis P., Pinto N.G. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1122. P. 13.
12. Атякшева Л.Ф., Князева Е.Е., Полторак О.М. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 2088.
13. Чухрай Е.С., Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Пилипенко О.С. // Там же. 2002. Т. 76. С. 2251.
14. Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др. // Журн. физ. химии (в печати).
15. Полторак О.М. // Там же. 1967. Т. 41. С. 2544.
16. Атякшева Л.Ф., Пилипенко О.С., Полторак О.М. // Там же. 2001. Т. 75. С. 2256.

УДК 541.12+536.77

## РАВНОВЕСНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МИКРОЧАСТИЦАХ

© 2010 г. Ю. К. Товбин

ГНЦ Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва  
E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2009 г.

Обсуждается вопрос о роли равновесных флуктуаций в теории адсорбции и кинетике поверхностных процессов, протекающих на частицах нанометрового диапазона. Сформулированы отличия, которые необходимо ввести во флуктуационную теорию поверхностных процессов на микрочастицах, обобщающие подход Хилла к описанию термодинамических свойств малых систем. Показана важность учета дискретного характера адсорбционных центров на поверхностях и их неоднородности при описании изотерм адсорбции и скоростей адсорбционных процессов.

С уменьшением объема системы возрастают равновесные флуктуации различных характеристик [1]. Это хорошо известное положение, установленное Гиббсом, традиционно игнорируется в физико-химических задачах, так как большинство экспериментальных систем имеют макроскопические размеры, для которых флуктуации малы [2, 3]. В последнее время резко активизировался интерес к дисперсным и пористым материалам, имеющим размеры от нескольких до сотен нанометров. Особое внимание привлекают процессы адсорбции веществ из пара и жидкости на поверхности ультрадисперсных частиц и диффузия внутри них.

Адсорбционные процессы в ультрадисперсных системах сильно зависят от степени дисперсности материала, характера спекания отдельных частиц и типа пористых структур с разной степенью спрессованности. Помимо размерных факторов важное значение имеют неоднородные свойства самих частиц дисперсных материалов. От них зависят физико-химические свойства открытых поверхностей, а также свойства стенок поры и внутренней структуры пространства пор. Уменьшение размера частиц дисперсных материалов и размера пор должно приводить к увеличению эффектов флуктуации термодинамических характеристик, среди которых наибольшее значение имеет плотность адсорбированного вещества.

Вопрос о вкладе равновесных флуктуаций обсуждается в работах Хилла [4–6], заложившего основы термодинамики малых систем, и в работе [7], в которой рассмотрена роль макроскопических флуктуаций на неоднородных поверхностях с целью повышения точности описания изотерм адсорбции. Однако в силу макроскопичности системы [7] вклад флуктуаций не позволил полу-

чить принципиально новую информацию, и эта тема на многие годы осталась открытой. Поэтому теоретические исследования в рамках флуктуационной теории микронеоднородных систем до настоящего времени не проводились. Существующая теория адсорбции достаточно хорошо описывает основные факторы адсорбционных систем: неоднородность поверхности и латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами [8]. Но при переходе к ультрадисперсным частицам существующая теория должна быть дополнена учетом равновесных флуктуаций, отражающих дискретный характер адсорбционных центров на открытых поверхностях и стенок пор и роль всех молекулярных особенностей реальных поверхностей. В этом отношении результаты Хилла [4–6] должны быть пересмотрены в силу следующих факторов.

*Первая модификация.* Основное внимание в работах [4–6] направлено на расширение диапазона применимости термодинамического подхода. При этом автор использовал методы статистической термодинамики [1–3], чтобы доопределить отсутствующие в термодинамике [1, 2, 9, 10] понятия. В попытке расширить область применимости методов термодинамики автор сформулировал утверждение, что последние могут быть применены вплоть до отдельных молекул [5]. Такое утверждение было опровергнуто сопоставлением условий применимости термодинамики к описанию поверхностного натяжения сферической капли, находящейся в паровой фазе [11]. Именно капли являются классическим объектом, к которому термодинамический подход был многократно применен [1, 2, 10, 12]. Впоследствии, на основании полученных уравнений для капли [1] были построены все существующие термоди-

намические уравнения для любых искривленных поверхностей [2, 12, 13].

Вопрос о нижнем пределе характерного линейного размера  $R_l$  области, к которой применим термодинамический подход неоднократно обсуждался в литературе [14]. Очевидно, что по мере уменьшения размера вещества увеличивается доля поверхностных молекул по сравнению с их общим количеством и возрастают самопроизвольные флуктуации плотности. По своему определению термодинамический подход предполагает рассмотрение такого большого количества вещества, которое находясь в изолированном состоянии, полностью исключает самопроизвольное изменение своего состояния [9–11]. Поэтому возможность использования термодинамики напрямую связана с относительной величиной среднеквадратичной флуктуации ( $\eta$ , % =  $100/N^{1/2}$ ) числа молекул  $N$  в системе.

Вопрос о том, что какие системы считаются малыми, демонстрирует таблица, которая составлена для разных значений числа частиц системы  $N$ . Значения соответствующих радиусов сферических капель, относящихся к указанным величинам  $\eta$  по отношению к флуктуациям числа частиц поверхности ( $R_s$ ) и объема ( $R_v$ ) сферы, содержащих данное количество молекул  $N$ , измерены в единицах  $\lambda$ . Здесь  $\lambda$  – среднее расстояние между молекулами в жидкости, равное  $\lambda = 1.12\sigma$ ,  $\sigma$  – размер твердой сферы сферической молекулы, который фигурирует в потенциале Леннарда-Джонса.

Допуская, что величины флуктуации поверхностных свойств не превышают 1%, видно, что величины  $R_s$  должны находиться в диапазоне от 28 до 89 $\lambda$ . Из уточненных построений работы [11] следует, что область применимости термодинамики ограничивается каплями размером  $R_l \sim 48\lambda$ . Эта оценка хорошо согласуется с исходными постулатами термодинамики о необходимости наличия в системе достаточно больших количеств вещества.

**Вторая модификация.** Указанная выше оценка для  $R_l$  получена с позиции учета дискретности строения вещества на атомно-молекулярном уровне. Это единственное естественное ограничение, которое может быть критерием на использование самих термодинамических подходов. Учет дискретности требует применения соответствующего математического аппарата. Этот факт, отмеченный впервые в работе [6], требует использования разностного исчисления [15, 16] вместо традиционного непрерывного анализа. В работе [11] отмечено, что в силу специфики молекулярных теорий молекулу нельзя дробить на более мелкие части, поэтому обычные разностные (несимметризованные) производные [6, 15, 16] должны быть заменены на симметризованные.

Шкала размеров частиц, содержащих разное количество молекул  $N$ , относящихся к их поверхностной и объемной областям, при данном уровне относительной величины среднеквадратичной флуктуации числа молекул  $\eta$

$N$	$\eta$ , %	$R_s$	$R_v$
$10^{10}$	0.001	8920	1340
$10^8$	0.01	892	288
$10^6$	0.10	283	62
$10^5$	0.32	89	29
$10^4$	1.0	28.2	13.4
$10^3$	3.2	8.9	6.2
$10^2$	10	2.8	2.9
49	14	2	2.4

Опуская пояснения, приведем конечные выражения для химического потенциала  $\mu$  адсорбированных молекул, число которых равно  $N$ , находящихся на  $M$  адсорбционных центрах однородной поверхности (без учета латеральных взаимодействий):

дифференциальное исчисление [4]:

$$-\beta\mu = \ln J + \ln(N_v/N) - (1/2)(1/N - 1/N_v) - (1/2)(1/N^2 - 1/N_v^2) + (1/180)(1/N^3 - 1/N_v^3) + \dots$$

несимметричное разностное исчисление [6]:

$$-\beta\mu = \ln J + \ln(N_v/N) - 1/N + (1/2)N^2 - (1/3)N^3 + (1/4)N^4 + \dots$$

симметричное разностное исчисление (выражение согласно работе [11]):

$$-\beta\mu = \ln J + \ln(N_v/N) - (1/2)(1/N - 1/N_v) - (1/4)(1/N^2 - 1/N_v^2) + (1/6)(1/N^3 - 1/N_v^3) + \dots,$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $J$  – внутренняя статистическая сумма адсорбированной молекулы,  $N_v = M - N$ ,  $N_v$  – число незанятых узлов системы (или вакансий).

Третьи слагаемые справа во всех трех выражениях показывают, что замена несимметричной разностной производной на симметричную разностную производную, позволяет исключить различие в выражениях для химического потенциала, полученных в непрерывном и разностном исчислениях, уже в первом порядке по отклонению от макроскопического значения числа частиц системы ( $N^{-1}$ ), которое ранее было получено в работе [6]. (Аналогичный вывод получается и для давления расширения.) Последующие члены разложения по степеням  $N^{-k}$ , где  $k > 1$ , приводят к разным разложениям в непрерывном и разностном исчислениях, которые также отличаются от выражений [6]. При получении выражений  $\beta\mu$  ис-

пользовались только первые производные. Такая же ситуация имеет место и для вторых производных при расчете флуктуационных вкладов.

Полученный результат позволяет применять традиционный путь в статистической термодинамике, состоящий в оценке квадратичных флуктуаций через первые и вторые (в данном случае уже симметризованные разностные) производные при расчете максимального члена статистической суммы [1–3]. Практическое использование данного пути состоит в том, что после построения первых и вторых разностных производных производится согласование с формулой Стирлинга в непрерывном исчислении:  $\ln N! = N(\ln N - 1) + \ln(2\pi N)/2 + (12N)^{-1} - (360N^2)^{-1} + o(N)$ , где  $o(N)$  – член ряда, полученный путем варьирования остаточного члена ряда в этой формуле. Далее модифицированная формула Стирлинга может быть использована совместно с нормальными функциями распределений соответствующей размерности  $s$ , которая аппроксимирует выражения для дискретных  $(s + 1)$ -кратных полиномиальных распределений, используемых в дискретном исчислении на первом этапе [17].

**Третья модификация.** Все результаты [4–6] относятся к малым однородным системам. Неоднородность малых твердых частиц хорошо известна [18–20], поэтому для малых частиц пренебрегать вкладами разных граней и их ребер нельзя.

Обобщение уравнений [4, 5] для флуктуации плотности адсорбированных молекул на неоднородной поверхности малых частиц в первом порядке по  $N^{-1}$  запишется как

$$\Psi = \sum_{q=1}^t M_q \Theta_q,$$

$$\Theta_q = \left[ \frac{1}{\theta_q(1-\theta_q)} - \frac{1}{2} \frac{M_q + 1/[\theta_q(1-\theta_q)]^2}{\{M_q + 1/(1-\theta_q)\}^2} \right]^{-1},$$

где  $\Theta_q$  – вклад локальных флуктуаций плотности на участке узлов типа  $q$ ;  $1 \leq q \leq t$ ,  $t$  – число типов узлов;  $M_q$  – число узлов типа  $q$ , полное число узлов  $M = \sum_q M_q$ ;  $\theta_q = N_q/M_q$  – степень заполнения узлов типа  $q$ . При увеличении  $M_q$  второе слагаемое в  $\Theta_q$  обращается в ноль, и получается известное выражение [7], а для однородной поверхности формула переходит в выражения аналогичные [4, 5].

**Четвертая модификация.** В работах [4–6] рассмотрены только равновесные состояния адсорбированных молекул. Возникающие отклонения среднего значения плотности (степени заполнения поверхности  $\theta$ ) естественным образом влияют на скорости поверхностных процессов  $U(\theta)$ . Предложенный подход может быть использован в случае быстрой поверхностной диффузии, когда при фиксированном числе адсорбированных ча-

стиц можно считать распределение частиц равновесным.

Знание среднего числа адсорбированных молекул  $\langle N \rangle$  позволяет рассчитать скорости элементарных реакций  $U_m = k_m W_m(N)$  для реакционных систем, где  $m$  – молекулярность реакции,  $k_m$  – константы скорости, рассчитываемые на основе абсолютных скоростей реакций [8],  $W(N)$  – концентрационная составляющая скорости стадии, в частном случае идеальных реакционных систем  $W_m(\langle N \rangle) = \langle N \rangle^m$ . Согласно теории флуктуаций [2], выражения для флуктуаций скоростей элементарных реакций ( $W_m(\{N_j\})$  – концентрационная составляющая скорости реакции, зависящая от  $s$  числа переменных), учитывая определение  $\Delta N_j = N_j - \langle N_j \rangle$ , запишутся как

$$\Psi(U) = \sum_{i,j=1}^s \frac{\partial W_m(\{N_j\})}{\partial \langle N_i \rangle} \frac{\partial W_m(\{N_j\})}{\partial \langle N_k \rangle} \langle \Delta N_i \Delta N_k \rangle,$$

где расчет средних  $\langle \Delta N_j \Delta N_k \rangle$  проводится с учетом ограниченности размера системы.

Таким образом, предложен подход для флуктуационной равновесной теории адсорбции молекул в микрогетерогенных системах с учетом атомарного строения открытых поверхностей и стенок пор. Сформулирован способ расчета скоростей химических реакций молекул в широкой области изменения концентраций молекул и температуры системы, основанный на теории абсолютных скоростей реакций и флуктуационной теории адсорбции.

Результаты данной работы ориентированы на анализ влияния равновесных флуктуаций, на равновесные распределения молекул и на скорости адсорбции – десорбции для молекул, находящихся на наночастицах, поверхностной миграции и диффузии в объемной фазе, и поверхностных каталитических реакций, в том числе, для кластерного катализа, химических сенсоров, и т.д.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00035a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
3. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностран. лит., 1960. 485 с.
4. Hill T.L. // Thermodynamics of Small Systems. Part 1. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
5. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. N.Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
7. Oh B.K., Kim S.K. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 3427.

8. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
9. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
10. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
11. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
12. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
13. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
14. *Русанов А.И.* Физовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
15. *Годунов С.К., Рябенкий В.С.* Разностные схемы (введение в теорию). М.: Наука, 1973. 400 с.
16. *Гельфонд А.О.* Исчисления конечных разностей. М.: Наука, 1967. 375 с.
17. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т. 1. М.: Мир, 1984. 528 с.
18. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
19. *Roberts M.W., McKee C.S.* Chemistry of the Metal-Gas Interface. Oxford: Clarendon Press, 1978.
20. *Somorjai G.A.* Chemistry in Two-Dimension Surface. N. Y., Ithaca: Cornell Univ. Press L., 1981.

УДК 536.722

## СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

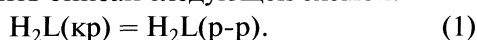
© 2010 г. Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, А. В. Майоров

*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: sergei\_gridchin@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2009 г.

При 298.15 К калориметрическим методом измерены энтальпии растворения малоновой кислоты в водных растворах хлорной кислоты и перхлората натрия при значениях ионной силы  $I = 1.0; 1.5; 2.0; 2.5$  моль/л. Рассчитаны стандартные энтальпии образования малоновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Термодинамические характеристики кислот-но-основных равновесий в водных растворах малоновой кислоты определялись рядом авторов [1–13]. В то же время, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о величине стандартной энтальпии образования малоновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе. Эта важная информация может быть получена, в частности, в результате калориметрического измерения энтальпий растворения кристаллической малоновой кислоты в водных растворах минеральных кислот при  $\text{pH} < 0.5$ . При этом условии в водном растворе малоновая кислота существует в форме  $\text{H}_2\text{L}$ , образования ионов  $\text{HL}^-$  и  $\text{L}^{2-}$  не происходит, и соответствующий процесс растворения может быть описан следующей схемой:



Данный процесс может быть использован для расчета стандартной энтальпии образования малоновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

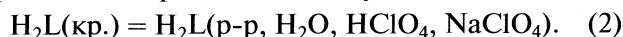
Для определения энтальпии растворения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона. Для градуировки калориметрической установки использовали метод калибровки электрическим током до и после опыта. Датчиком температуры служила дифференциальная медно-константановая термобатарея, состоящая из 280 термопар [14]. Чувствительность измерительной схемы на самом чувствительном диапазоне равна  $1.28 \times 10^{-2}$  Дж. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в воде. Полученные результаты хорошо согласу-

ются с общепринятыми величинами [15, 16]. В частности, нами получено значение  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p}, 1600\text{H}_2\text{O}) = 17467 \pm 18$  Дж/моль, а в справочнике [15] приведена величина  $17460 \pm 21$  Дж/моль, что свидетельствует об отсутствии заметных систематических погрешностей в работе калориметра. Хорошее согласование полученных результатов проверки со справочными значениями энтальпии растворения свидетельствует об отсутствии заметных систематических погрешностей в работе калориметра.

В работе использовали хлорную кислоту, малоновую кислоту и перхлорат натрия квалификации “х.ч.”. Концентрации рабочих растворов устанавливали обычными аналитическими методами. При 298.15 К измерены энтальпии растворения кристаллической малоновой кислоты в водных растворах хлорной кислоты и перхлората натрия при значениях ионной силы  $I = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  моль/л. Взвешивание ампул до и после заполнения их  $\text{H}_2\text{L}$  производилось на весах ВЛР-20. Результаты калориметрических измерений приведены в таблице.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения малоновой кислоты в водных растворах хлорной кислоты и перхлората натрия можно представить следующей схемой:



Зависимости энтальпии растворения  $\text{H}_2\text{L}$  от молярности ( $m$ ) линейны, и угловые коэффициенты сравнительно невелики. Продолжения этих прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения  $\text{H}_2\text{L}$  при фиксированной ионной силе и бесконечном разведении по малоновой кислоте. Полученные зависимости можно представить уравнением:

$$\Delta_{\text{sol}}H(I) = \Delta_{\text{sol}}H'(I) + am, \quad (3)$$



Энтальпии растворения кристаллической малоновой кислоты

$q(\text{H}_2\text{L}), \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{L}) \times 10^3, \text{моль/кг}$	$\Delta_{\text{sol}}H, \text{кДж/моль}$	$q(\text{H}_2\text{L}), \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{L}) \times 10^3, \text{моль/кг}$	$\Delta_{\text{sol}}H, \text{кДж/моль}$
$I = 1.0 (1.0 \text{ M HClO}_4 + 0.0 \text{ M NaClO}_4),$ $\Delta_{\text{sol}}H'(1.0) = 17.53 \text{ кДж/моль}$			$I = 2.0 (1.0 \text{ M HClO}_4 + 1.0 \text{ M NaClO}_4),$ $\Delta_{\text{sol}}H'(2.0) = 15.97 \text{ кДж/моль}$		
0.008235	1.879	17.61	0.008340	1.794	16.00
0.009490	2.165	17.47	0.009575	2.060	15.93
0.010100	2.304	17.41	0.009950	2.141	16.19
0.014350	3.274	17.59	0.010115	2.176	16.10
0.020965	4.783	17.62	0.014075	3.028	15.94
0.023125	5.276	17.54	0.022525	4.846	15.90
0.030670	7.000	17.57	0.029180	6.278	15.99
0.034100	7.780	17.51	0.034155	7.348	15.94
0.034870	7.955	17.57	0.040800	8.777	15.94
0.041995	9.581	17.48	0.042200	9.079	15.90
0.043010	9.813	17.51	0.043172	9.288	16.12
0.051040	11.645	17.56	0.053910	11.598	15.93
0.086345	19.700	17.60	0.121410	26.119	16.01
0.103160	23.534	17.53	0.140980	30.329	16.10
0.126710	28.910	17.57	0.162320	34.920	16.05
0.129165	27.755	17.59	0.182680	39.300	16.13
0.156880	35.793	17.59	0.209430	45.055	16.05
0.212315	48.441	17.60			
$I = 1.5 (1.0 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M NaClO}_4),$ $\Delta_{\text{sol}}H'(1.5) = 16.88 \text{ кДж/моль}$			$I = 2.5 (1.0 \text{ M HClO}_4 + 1.5 \text{ M NaClO}_4),$ $\Delta_{\text{sol}}H'(2.5) = 15.50 \text{ кДж/моль}$		
0.008340	1.864	16.81	0.009900	2.039	15.45
0.008895	1.988	16.90	0.010985	2.262	15.46
0.010265	2.294	16.87	0.011850	2.440	15.45
0.015220	3.402	16.91	0.030660	6.314	15.60
0.020300	4.537	16.88	0.031645	6.517	15.49
0.022250	4.973	16.81	0.041385	8.523	15.35
0.026595	5.944	16.83	0.050125	10.323	15.59
0.030145	6.738	16.91	0.061920	12.752	15.55
0.037280	8.332	16.99	0.070000	14.416	15.59
0.039570	8.844	16.86	0.072970	15.028	15.57
0.049575	11.080	16.91	0.114740	23.630	15.50
0.051390	11.486	16.80	0.165840	34.154	15.48
0.078685	17.587	16.88	0.181975	37.477	15.50
0.122860	27.459	16.86	0.183325	37.755	15.51
0.147765	33.026	16.82	0.214175	44.109	15.56
0.160650	35.906	16.81			
0.184960	41.340	16.84			
0.207415	46.358	16.90			

Обозначения:  $q(\text{H}_2\text{L})$  – навеска кристаллической малоновой кислоты.

где  $\Delta_{\text{sol}}H(I)$  и  $\Delta_{\text{sol}}H'(I)$  – соответственно энтальпии растворения  $\text{H}_2\text{L}$  при концентрации  $m$  и бесконечном разведении по малоновой кислоте (при фиксированных значениях ионной силы  $I = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  моль/л). Значения  $\Delta_{\text{sol}}H'(I)$ , найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице.

Для вычисления энтальпии растворения  $\text{H}_2\text{L}$  при нулевой ионной силе использовали уравнение с одним индивидуальным параметром [17]:

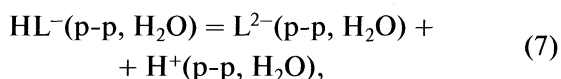
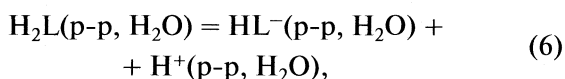
$$\Delta_{\text{sol}}H'(I) - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{\text{sol}}H^\circ + bI, \quad (4)$$

где  $\Delta_{\text{sol}}H'(I)$  – энтальпия растворения  $\text{H}_2\text{L}$  при бесконечном разведении по  $\text{H}_2\text{L}$  и фиксированном значении ионной силы  $I$ ;  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  – энтальпия растворения  $\text{H}_2\text{L}$  при нулевой ионной силе раствора;  $\Psi(I)$  – теоретически вычисленная функция, зависящая от ионной силы [17];  $b$  – эмпирический коэффициент;  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов (в данном случае  $\Delta z^2 = 0$ );  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 18.92 \pm 0.21$  кДж/моль.

В соответствии со схемой реакции (1) стандартная энтальпия образования  $\text{H}_2\text{L}$  в водном растворе может быть рассчитана по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = -891.0 \pm 0.4$  кДж/моль – стандартная энтальпия образования  $\text{H}_2\text{L}$  в кристаллическом состоянии, приведенная в работе [18]. Найденная величина  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -872.08 \pm 0.45$  кДж/моль позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования анионов  $\text{HL}^-$  и  $\text{L}^{2-}$ :



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{dis}} H_1^\circ, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{dis}} H_2^\circ, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{dis}} H_1^\circ = -1.09 \pm 0.05$  и  $\Delta_{\text{dis}} H_2^\circ = -5.71 \pm 0.13$  кДж/моль [13] – стандартные энтальпии реакций

(6) и (7) ступенчатой диссоциации малоновой кислоты в водном растворе;  $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -873.17 \pm 0.45$  кДж/моль и  $\Delta_f H^\circ(\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -878.88 \pm 0.47$  кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nair V. // J. Chem. Soc. 1965. P. 1450.
2. Dash U., Nayak B. // Australian J. Chem. 1975. V. 28. P. 1377.
3. Halle J., Bates R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 72. P. 2866.
4. Mohan M., Bancroft D., Abbott E. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 344.
5. Shelke D., Jahagirdar D. // J. Indian Chem. Soc. 1981. V. 58. P. 580.
6. Cerda V., Casassas E., Montelongo F. // Thermochim. Acta. 1981. V. 47. P. 343.
7. Daniele P., de Robertis A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2353.
8. Choppin G., Dadgar A., Rizkalla E. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3581.
9. Kettler R., Wesolowski D., Palmer D. // J. Sol. Chem. 1992. V. 21. P. 883.
10. Ridley M., Palmer D., Wesolowski D. // Ibid. 1998. V. 27. P. 195.
11. Alderighi L., Bianchi A., Vacca A. // J. Inorg. Chem. 1998. P. 1209.
12. De Stefano C., Foti C., Sammartano S. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1417.
13. Орлова Т.Д., Ромодановский П.А., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 681.
14. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. неорганической химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 699.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 10.
16. Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. В. 2. P. 342.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
18. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.

УДК 541.124

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ И КИСЛОРОД

© 2010 г. Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский, Г. И. Цветков, В. И. Черныш

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,  
Черноголовка Московской области  
E-mail: nmrbtss@mtu-net.ru*

Поступила в редакцию 14.12.2009 г.

Показано, что газы, выделяющиеся при термообработке угольной газовзвеси, оказывают сильное ингибирующее действие на самовоспламенение природного газа, но слабо влияют на горение водорода.

Взрывы пыли представляют реальную опасность в ряде отраслей обрабатывающей и горнодобывающей промышленности, когда осуществление технологического процесса сопровождается образованием взвесей горючих частиц в газе, содержащем окислитель [1]. Экспериментальные исследования показали, что опасность взрыва пыли становится намного выше, если в газе содержится даже незначительное количество горючего реагента. Таким образом, минимальная энергия воспламенения угольной газовзвеси (ГВ) может быть уменьшена в 20–30 раз при добавлении к ГВ небольших количеств метана (2–3%) [2]. Такие условия типичны для шахт, где горючие компоненты, угольная пыль и метан присутствуют одновременно. Это представляет собой еще большую опасность в закрытых объемах, например, шахтах, в которых последствия взрыва особенно разрушительны. Поэтому закономерности воспламенения и горения угольных ГВ, содержащих природный газ и кислород, при комнатной и повышенных температурах представляют существенный интерес. Такие ГВ далее будем называть гибридными.

Настоящее исследование посвящено установлению влияния порошков различных типов углей на период задержки самовоспламенения  $\tau$ , т.е. на воспламеняемость стехиометрической смеси 33% природного газа +  $O_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили при общем давлении 73 Торр в диапазоне температур 958–1128 К в нагретом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр с использованием форвакуумного насоса 2РВН-5Д. Исследуемую газовую смесь (33% природного газа +  $O_2$  или чистый  $O_2$ ) напускали из перепускного объема в нагретый реактор до нужного давления.

При самовоспламенении регистрировали излучение электронно-возбужденных радикалов  $OH(A^2\Sigma^+)$  на длине волны 306 нм с использованием тонкого световода, интерференционного светофильтра ( $\Delta\lambda = 25$  нм) и ФЭУ-71. Сигнал с ФЭУ подавали на один из лучей двухлучевого запоминающего осциллографа С9-16, включенного в опережающем режиме. Кран напуска смеси в реактор был снабжен зачерненным лепестком из тонкого оргстекла, который при закрытом кране перекрывал поток света с излучателя на фотодиод. Когда кран открывали, и горючая смесь начала поступать в реактор, лепесток смешался, и сигнал с фотодиода поступал на вход синхронизации осциллографа С9-16. Это позволяло измерять периоды задержки воспламенения, которые определяли как интервал времени между моментами напуска и достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции самовоспламенения с высокой точностью.

Самовоспламенение регистрировали также с помощью скоростной цифровой кинокамеры Casio Exilim F1 Pro (скорость съемки 30–1200 кадров/с), сигнал с которой подавали на компьютер. Природный газ (ПГ) содержал 98%  $CH_4$ , 2% пропана и бутана. В отдельных экспериментах исследовали самовоспламенение стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$  над угольным покрытием. В экспериментах использовали следующие типы углей: длиннопламенный уголь (~38% летучих, ГОСТ 10101-796 уголь Д), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-886 уголь СС) и антрацит (~8% летучих, ГОСТ 25543-886 уголь А). В экспериментах стенки реактора были покрыты угольным порошком (размер частиц ~90 мкм). Поверхность реактора покрывали следующим образом. Суспензию угольного порошка (0.2 г) в этаноле (2 мл) помещали в реактор и вращали при откачке для удаления жидкости. Эмиссионные спектры воспламенения регистрировали с использованием спектрографа со скрещенной дисперсией

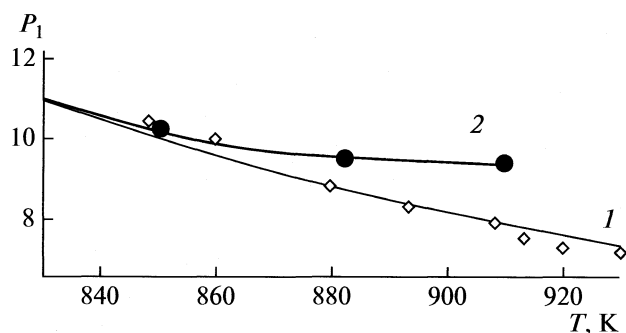


Рис. 1. Зависимости нижнего предела самовоспламенения  $2H_2 + O_2$  над поверхностью MgO (1) (диффузионная область обрыва цепей [3]) и поверхностью угля СС (2).

СТЭ-1, оборудованного видеокамерой Sony DCR-SR200E, чувствительной в спектральном диапазоне 420–900 нм, сигнал с которой подавали на компьютер. Спектры анализировали с использованием пакета программ AmLab Hesperus 3.0 бета.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Период задержки воспламенения ( $\tau$ ) представляет собой сумму времени прогрева горючей смеси до температуры стенок реактора и периода индукции. Предварительно определяли период  $t$  стехиометрической смеси (33% ПГ +  $O_2$ ) над кварцевой поверхностью, обработанной 30%-ной плавиковой кислотой, который использовали в качестве контрольной величины. Сравнение с ней позволяло оценить влияние угольной пыли на процесс воспламенения. Величина  $\tau$  составила  $48 \pm 2$  с при  $685^\circ C$  в хорошем согласии с данными [3], полученными для той же температуры.

Было обнаружено, что над поверхностью угля Д эта газовая смесь не самовоспламеняется даже при 1013 К. Однако после термической обработки покрытия Д при 1128 К в течение 12 ч под вакуумом наблюдалось самовоспламенение этой смеси при 968 К. Величина  $\tau$  составила  $280 \pm 20$  с. Полученный результат означает, что при нагревании угольный порошок Д выделяет химические соединения, эффективно ингибирующие горение ПГ.

Было установлено, что стехиометрическая смесь 33% ПГ +  $O_2$  не самовоспламеняется при 1013 К как над поверхностью угольного порошка СС, так и над поверхностью угольного порошка марки А. Самовоспламенение смеси 33% ПГ +  $O_2$  наблюдалось при 1013 К только после термического отжига под вакуумом при 1128 К в течение 3.5 ч (покрытие СС) или 2 ч (покрытие А). Для этих поверхностей величины  $\tau$  составили 0.5 и 0.2 с, соответственно. Воспламенение сопровождалось возникновением множества ярких искр в реакторе. Следовательно, при термической обработке угольного порошка под вакуумом выделяются ле-

тучие вещества, ингибирующие самовоспламенение ПГ. Можно полагать, что описанная процедура, включая термический отжиг, позволяет различить тип угля с использованием измеренной величины  $\tau$ .

Поскольку время задержки воспламенения газовой смеси 33% ПГ +  $O_2$  над угольными порошками СС и А, прошедшими термическую обработку, которая сопровождалась возникновением искр, оказалось значительно меньше значения  $\tau$  для этой смеси в кварцевом реакторе ( $\tau = 48$  с), то имеется основание предположить, что в этом случае сначала наблюдается воспламенение порошка угля и уже затем инициированное горением угольного порошка воспламенение газовой смеси. Следовательно, в определенных условиях угольный порошок может зажечь смеси метана с кислородом, хотя обычно считается, что эти два процесса происходят в обратной последовательности, а именно, взрыв смесей воздуха метана в шахтах вызывает сгорание и взрыв угольной пыли [1].

Была предпринята попытка использовать угольные порошки в качестве ингибиторов воспламенения водорода. Для этого исследовали самовоспламенение стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$  в той же экспериментальной установке над покрытием СС в интервале температур 830–930 К и давлений 5–15 Торр. Зависимости нижнего предела самовоспламенения по давлению  $P_1$  от температуры стехиометрической водород-кислородной смеси ( $2H_2 + O_2$ ) в реакторе, покрытом оксидом магния (MgO) или порошком угля марки СС, приведены на рис. 1. Напомним, что покрытие стенок реактора оксидом магния обеспечивает диффузионную область обрыва активных центров горения [4]. Так как при температурах ниже 900 К обе зависимости совпадают, то угольное покрытие также обеспечивает диффузионную область обрыва. Вместе с тем, с увеличением температуры выше 900 К величина  $P_1$  для угольной поверхности превышает диффузионный предел. Поскольку предела по давлению выше диффузионного быть не может [4], то, следовательно, изменилась кинетика окисления водорода. Это означает, что летучие соединения, выделяющиеся из горячего угольного порошка, обладают ингибирующим действием на горение водорода. Однако воздействие угольной поверхности на самовоспламенение водорода в кислороде значительно слабее по сравнению с ее воздействием на самовоспламенение ПГ, так как в последнем случае такое воздействие приводит к полному подавлению воспламенения. Этот результат согласуется с данными работы [5], где показано, что для процессов окисления водорода и углеводородов природа активных центров, участвующих в реакции разветвления, различна.

В следующих экспериментах использовали реактор, стенки которого покрывали порошком антрацита. Реактор был нагрет до 968 К; процедура

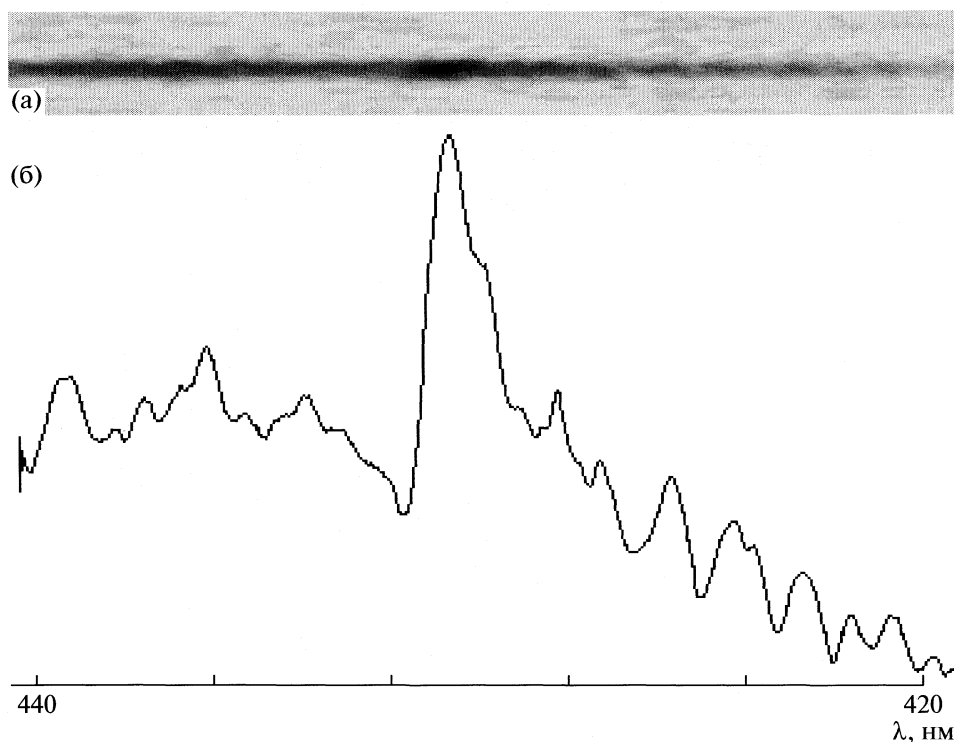


Рис. 2. Спектр излучения электронно-возбужденных радикалов  $\text{CN}$  ( $A^1\Delta-X^2\Pi$ ) при 431 нм при реакции кислорода с угольным покрытием ( $P = 73$  Торр).  $T = 973$  К, а – исходный спектр, б – спектр после компьютерной обработки.

термической обработки (дегазация) не была выполнена. Было установлено, что напуск чистого кислорода до 73 Торр приводит к воспламенению, которое сопровождается появлением множества искр в реакторе через 0.2 с (воспламеняется угольная пыль, сдуваемая со стенок реактора струей газа). В этих же условиях стехиометрическая смесь природного газа с кислородом, как было показано выше, не самовоспламеняется.

Было обнаружено, что напуск кислорода (73 Торр) при 968 К над поверхностью угля Д, предварительно термически обработанного при 1128 К в течение 5 ч, сопровождается короткой вспышкой синего цвета с задержкой  $< 0.1$  с. В этом случае воспламенение не сопровождается появлением искр в реакторе. Было установлено, что в спектре вспышки наблюдается интенсивная эмиссия радикалов  $\text{CN}$  ( $A^1\Delta-X^2\Pi$ ) в области 431 нм [6] (рис. 2). Спектр излучения показывает, что летучие вещества, продолжающие выделяться из угольного порошка даже после термического отжига, горят в кислороде, причем в качестве промежуточных продуктов образуются электронно-возбужденные радикалы  $\text{CN}$  ( $A^1\Delta$ ) [7]. Эти вещества представляют собой, очевидно, углеводороды, вероятно, полициклические ароматические углеводороды, так как нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения этих веществ в кислороде и воздухе значительно ниже по сравнению с пределами воспламенения метана [8].

Только указанные летучие вещества могут обеспечить эффект ингибирования самовоспламенения ПГ в кислороде. Это объясняет экспериментальный факт возникновения синей вспышки в реакции чистого  $\text{O}_2$  с угольным покрытием.

Из полученных результатов следует, что угольные частицы могут вызвать воспламенение смеси природного газа с кислородом, только если поверхность реактора, покрытая углем, дегазирована. Время дегазации определяется типом угля. Выполненные эксперименты показали, что газы, выделяющиеся из угольного порошка во время термообработки, имеют заметный ингибирующий эффект на горение природного газа; ингибирующий эффект этих газов на окисление водорода значительно слабее. Следовательно, атомы водорода не играют значительной роли в процессах развития реакционных цепей при горении углеводородов.

Эксперименты показали, что существуют ситуации, в которых угольная пыль может быть основным источником опасности, потому что при определенных условиях она самовоспламеняется раньше, чем смеси природного газа с кислородом.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований код проекта (№ 09-03-00622-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eckhoff R.K.* Dust Explosions in the Process Industries. 2<sup>nd</sup> edn. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 530 p.
2. *Сеплярский Б.С., Костин С.В., Ивлева Т.П.* // Докл. АН. 2004. Т. 394. № 4. С. 643.
3. *Нейман М.Б., Егоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. С. 61.
4. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
5. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Seplyarsky B.S.* // *Mendeleev Comm.* 2006. V. 16. P. 282.
6. *Porter R.P., Clark A.H., Kaskan W.E., Browne W.E.* // 11th Symposium on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh. PA, 1966. P. 907.
7. *d'Hendecourt L.B., Léger A., Olofsson G., Schmidt W.* // *Astron. Astrophys.* 1986. V. 170. P. 91.
8. *Crowl D.A., Louvar J.F.* *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications.* N.J.: Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1990. 376 p.

УДК 536.71:541.12

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ВОДА–*n*-ПЕНТАН В ОБЛАСТИ ВЕРХНЕГО ЛОКУСА КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

© 2010 г. С. М. Расулов

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

E-mail: [suleimanr1@rambler.ru](mailto:suleimanr1@rambler.ru)

Поступила в редакцию 15.12.2009 г.

Проведено измерение  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -данных и исследовано фазовое равновесие системы вода– $n$ -пентан. Установлено, что фазовая диаграмма этой системы относится к третьему типу по классификации Скотта и Ван-Кониенбурга. Определены интервалы и параметры нижней и верхней ветвей критической линии и параметры верхней конечной критической точки и двойной гомогенной точки.

Знание взаимной растворимости и парообразования системы углеводород–вода имеет важное значение для разработки оборудования и расчета процессов в нефтехимическом производстве с целью прослеживания их фазового распределения в ходе непрерывной технологической переработки. В литературе имеется достаточно работ по измерению термодинамических свойств водно-углеводородных систем [1–13], но только в работах [2, 3, 13] приведены данные, относящиеся к системе  $n$ -пентан–вода.

Нами проведено исследование фазового равновесия в системе вода– $n$ -пентан с концентрациями 0.862, 0.8815, 0.9033, 0.925, 0.942 и 0.973 мол. долей воды. Для этой цели методом пьезометра постоянного объема измерены  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -зависимости вышеуказанных систем в температурной области 310–680 К, при давлениях 0.04–60 МПа и в пределах удельного объема гомогенной области 1.4–12.78 см<sup>3</sup>/г.

Основной частью измерительной установки является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали. Для лучшего выравнивания температуры на трубку при помощи горячей прессовки надет медный блок, на торцах которого просверлены отверстия для термопар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя терморегуляторами и измерялась с погрешностью  $\pm 0.014$  К. Давление фиксировалось мембранным датчиком, установленным на одном конце трубки, и измерялось до 1 МПа образцовым стрелочным манометром типа МО при более высоких давлениях – грузопоршневым манометром МП-600 с погрешностью 0.05%. Объем пьезометра определялся калировкой по воде с погрешностью 0.12%. Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали. На изменение объема пьезометра в зависи-

мости от температуры и давления вносились поправки. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через запорный вентиль на торце пьезометра. Погрешность определения плотности изменялась от  $\pm 0.15\%$  до  $\pm 0.12\%$  в зависимости от величины плотности. Более полное описание экспериментальной установки приведено в работе [14]. Для подготовки смесей использовали дегазированную воду двойной дистилляции и  $n$ -пентан для спектроскопии.

Измерения проводились по изохорам. Для каждого состава получено по 9–11 изохор, охватывающих область удельных объемов, указанных выше, области фазовых переходов, критические и сверхкритические области. При температурах, соответствующих фазовым переходам, на изохорах исследуемой смеси наблюдаются изломы функции  $p = f(T)$ , т.е.  $dp/dT$  претерпевает скачок. Единственная изохора, соответствующая максимальной температуре перехода жидкость–жидкость, проходит без излома и перегиба. Кроме того, изохоры с удельным объемом большим, чем удельный объем указанной изохоры, и изохоры с меньшим удельным объемом имеют перегибы противоположных направлений. В первом случае величина  $dp/dT$  имеет минимум, а во втором – максимум. Геометрическое место точек изломов дает линии фазового равновесия углеводородная жидкость–газ и водная жидкость–газ исследуемой смеси в  $p$ – $T$ -диаграмме.

Полученные линии фазового равновесия жидкость–газ представлены на рис. 1. Линия фазового равновесия для концентраций 0.862 и 0.8815 мол. долей в области наших измерений меняется непрерывно, резко переходя в область высоких давлений. Фазовая диаграмма исследуемой системы относится к III типу по классификации Скотта и Ван-Кониенбурга [15]. Данная фазовая диаграмма характеризуется отсутствием непре-

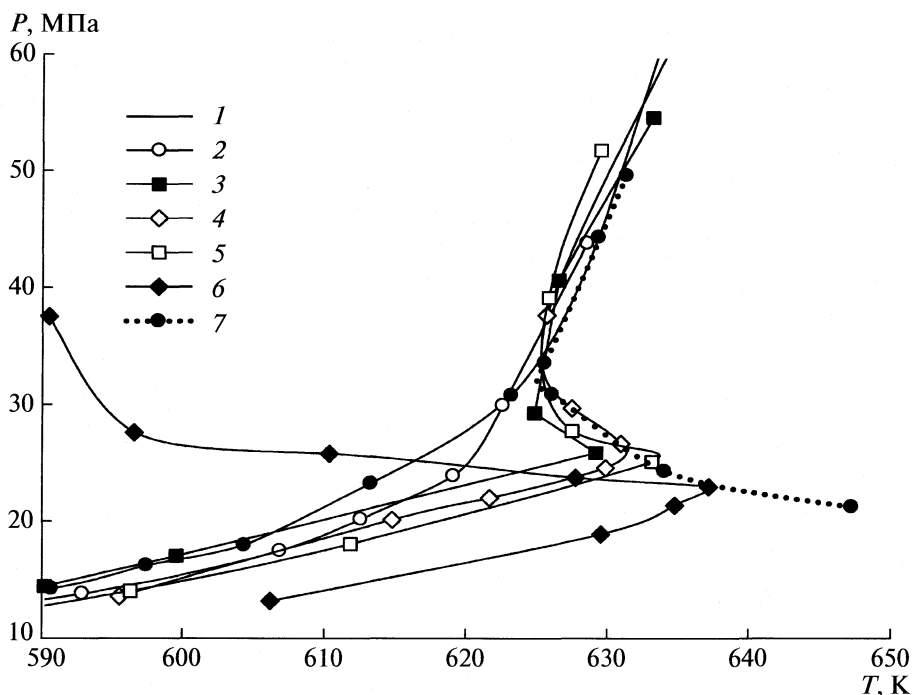


Рис. 1. Линии фазового равновесия системы вода–*n*-пентан для различных концентраций (мол. доли воды): 1 – 0.862, 2 – 0.8815, 3 – 0.9033, 4 – 0.925, 5 – 0.942, 6 – 0.973; 7 – критические точки.

рывной критической кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов. Одна критическая кривая (нижний локус) начинается в критической точке легколетучего компонента и заканчивается в верхней конечной критической точке. Вторая критическая кривая (верхний локус) начинается в критической точке менее летучего компонента и продолжается в область высоких давлений. Между этими критическими кривыми находится область разрыва критической линии, где критические условия перехода жидкость–газ не реализуются. Смесь с концентрацией 0.862 мол. долей попадает в область разрыва критической линии, а для смеси с концентрацией 0.8815 мол. долей критические условия возможно реализуются при высоких параметрах состояния. Для концентраций 0.9033, 0.925, 0.942 и 0.973 м.д. воды линии фазового равновесия жидкость–газ переходят в линии фазового равновесия газ–газ через локальные температурные максимумы и минимумы. С увеличением концентрации воды в смеси разница между температурными экстремумами увеличивается. Критическая температура находится между этими экстремумами.

Верхний локус критической кривой начинается в критической точке воды и переходит через температурный минимум в область высоких давлений (рис. 2). Температурный минимум на критической кривой равен 625.5 К и давление в этой точке равно 33.7 МПа при минимуме критиче-

ской температуры  $dT_c/dx = 0$ , а  $dp_c/dx \neq 0$ . Точка с температурным минимумом разделяет двухфазную область на две части. Верхняя ее часть соответствует равновесию газ–газ, которое существует и выше критической температуры воды. Нижняя часть области соответствует равновесию жидкость–газ. Поэтому эту точку называют двойной гомогенной точкой или же двойной критической точкой и соответствует концентрации 0.925 мол. долей воды. Показано, что в этой точке критические показатели вдоль линии постоянной температуры удваиваются [13, 16, 17].

Определить с какой концентрации воды в смеси начинается верхний локус критической кривой очень сложно, так как разность между температурными экстремумами становится очень маленькой, а критическое давление очень высоким. На  $p$ – $T$ -диаграмме область фазового равновесия газ–газ ограничена кривой, идущей от двойной критической точки в сторону более высоких температур и давлений, и изотермой идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. Явление ограниченной взаимной растворимости газов подробно исследовано в работе [18]. Полученные в данной работе данные хорошо согласуются с данными, полученными в работах [2, 3, 5].

Линии фазового равновесия углеводородная жидкость – газ на  $p$ – $T$ -диаграмме имеют форму петли с критическими параметрами равными та-



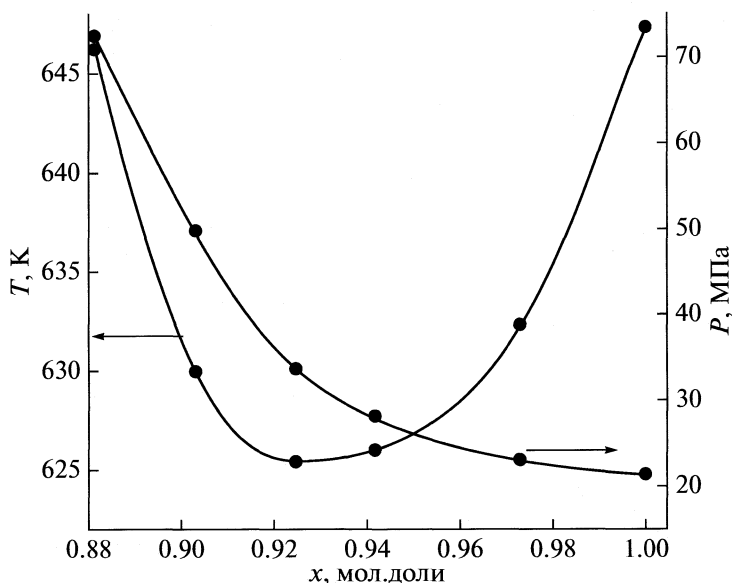


Рис. 2. Критические кривые температуры и давления в зависимости от концентрации воды.

ковым как для верхней конечной критической точки ( $T_c = 463.85$  К и  $p_c = 4.575$  МПа). Одинаковые критические параметры сохраняются вплоть до концентрации 0.9 мол. долей воды, а далее с

увеличением концентрации уменьшаются. Данные линий фазового равновесия углеводородная жидкость–газ для различных концентраций представлены в таблице.

Температура и давление фазового перехода углеводородная жидкость–газ для различных концентраций и изохор

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа
0.862 мол. доли воды			611.4	454.2	3.665	610	462.1	4.17
78.24	404.67	1.319	661	433.2	2.49	697.1	453.3	3.463
117.36	408.95	1.42	0.9033 мол. доли воды			0.942 мол. доли воды		
162.1	432.17	2.397	84.8	374.7	0.674	89.21	376.2	0.657
202.6	444.1	3.66	127	403.6	1.291	178.4	405.2	1.448
243.1	455.2	3.701	169.3	436.8	2.305	267.6	441.5	2.881
324.1	463.16	4.402	211.6	452.3	3.325	356.8	458.3	4.004
405.1	463.75	4.58	253.9	458.5	3.898	446	463.8	4.570
486.2	463.55	4.54	338.6	463.8	4.574	535.3	463.6	4.560
567.2	456.45	3.843	423.2	462.5	4.315	580	460.9	4.432
607.7	445.53	3.151	507.9	459.6	4.175	624.7	454.5	3.929
648.2	429.17	2.260	550.2	455.1	3.91	713.7	442.2	3.178
0.8815 мол. доли воды			592.5	453.7	3.86	0.973 мол. доли воды		
82.60	386.62	1.035	677.2	434.6	2.885	94.2	356.5	0.346
123.9	388.32	1.211	0.925 мол. доли воды			188.4	381.4	0.585
165.2	395.31	1.220	87.14	378.3	0.781	282.6	407.2	1.421
206.6	443.47	3.011	174.3	414.8	1.742	377	427.8	1.981
247.9	458.25	3.940	217.8	437.7	2.67	471	445.9	3.038
330.5	463.75	4.578	261.4	452.2	3.402	565.3	447.7	3.137
413.1	462.51	4.545	348.5	462.3	4.238	612.4	441.6	2.804
496	460.59	4.300	435.7	463.7	4.582	659.5	431.1	2.317
578	458.26	4.284	522.8	463.7	4.573			

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-08-00369).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Loos Th.W.de, Penders W.G., Lichtenthaler R.* // J Chem. Thermo-Dyn. 1982. V. 14. P. 83.
2. *De Loos Th. W., Van Dorp J.H., Lichtenthaler R.N.* // Fluid Phase Equilibria. 1983. V. 10. P. 279.
3. *Brunner E.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
4. *Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U.* // Ibid. 1991. V. 23. P. 105.
5. *Roof J.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 2. P. 301.
6. *Rebert Ch. J., Hayworth K.E.* // A.I. Ch. E. Journal. 1967. V. 13. № 1. P. 118
7. *Scheffer F.E.C.* // Koninkl. Akad. Wetenschah. Amsterdam. 1913. V. 16. P. 404.
8. *Kamilov I.K., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 6. P. 1556.
9. *Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Мальшева Л.В.* // Теплофизика высоких температур. Т. 35. № 2. С. 228.
10. *Степанов Г.В., Оракова С.М., Безгомонова Е.И., Расулов А.Р.* // Вестн. ДНЦ. 2007. № 28. С. 12.
11. *Расулов С.М.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 203.
12. *Расулов С.М., Расулов А.Р.* // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38. № 3. С. 412.
13. *Расулов С.М., Расулов А.Р.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 873.
14. *Расулов С.М., Хамидов М.М.* // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 1. С. 148.
15. *Van Konynenburg P.H., Scott R.I.* // Phil. Trans. Roy. London. 1980. V. 298. P. 495.
16. *Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л. и др.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 1. С. 115.
17. *Собянин А.А.* // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. Вып. 2. С. 325.
18. *Циклис Д.С.* Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.

УДК 661.321:541.123.7

## КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВОВ РАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ, НАСЫЩАЮЩИХ ЭВТОНИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ, В СИСТЕМЕ $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ $50^\circ\text{C}$

© 2010 г. Н. С. Кистанова, С. А. Мазунин, С. И. Фролова

*Пермский государственный университет**E-mail: kuzyans@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.12.2009 г.

В системе  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  комбинированным методом установлены составы равновесных твердых фаз  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (беркеит) и  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (без их препаративного определения), насыщающие эвтонические растворы  $E_1$  и  $E_2$  соответственно, посредством определения границ нонинвариантных областей.

Для исследования фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах имеются классические изотермические методы: остатков Схрейнемакера и сечений Мерцлина [1–3]. Однако при исследованиях четырех- и более компонентных систем возникают определенные трудности по определению составов равновесных фаз.

Комбинированный метод изучения водно-солевых систем также относится к изотермическим и использует экспериментальные аналитические определения составов нонвариантных растворов и координат реперных точек на всех границах нонвариантной области методом сечений, вычисления составов равновесных нонвариантных твердых фаз без нарушения равновесия и их изоляции от жидкой в водно-солевых системах с любым числом и сложностью взаимодействия компонентов [4].

Эффективность метода доказывается на примере изученной системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , в которой образуются химическое соединение  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (беркеит) и моногидрат карбоната натрия [5]. Сущность метода заключается в определении координат двух точек на каждой предельной ноде, которые пересекаются с системой координат в составах равновесных твердых фаз. Первые точки определяются химическим анализом состава нонвариантного раствора. Вторые точки — координатами углов изогидрического разреза нонвариантной области, определяемые при помощи метода сечений.

Литературные данные о составах нонвариантных растворов ( $E_1$  и  $E_2$ ) использованы для планирования изучения изогидрического разреза (59 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Экспериментальные исходные смеси компонентов (ИСК)  $b_1-b_8$  находятся на границах нонвариантной области  $FG$ ,  $GH$  и  $FH$ , параллельных сто-

ронам солевого основания, что позволяет вычислить координаты углов нонвариантной области ( $G$ ,  $F$ ,  $H$ ) и составы равновесных нонвариантному раствору  $E_1$  твердых фаз, которые устанавливаются пересечением нод  $E_1 - G$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $E_1 - F$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ ;  $E_1 - H$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (табл. 1, 2, рис. 1).

Экспериментальные ИСК  $a_1-a_9$  находятся на прямых  $KL$ ,  $LN$  и  $NK$ , непараллельных сторонам солевого основания, что не позволяет корректно вычислить координаты углов нонвариантной области ( $K$ ,  $L$ ,  $N$ ) в аналитической системе координат. Однако если пересчитать координаты точек  $a_1-a_9$  на предполагаемые составы равновесных твердых фаз, используя истинную систему координат [1], то получим координаты  $a'_1-a'_9$  (табл. 3), находящиеся на прямых  $KL$ ,  $LN$  и  $NK$ , параллельных сторонам солевого основания, что позволяет вычислить координаты углов нонвариантной области ( $K$ ,  $L$ ,  $N$ ) и составы равновесных твердых фаз, которые устанавливаются пересечением нод  $E_2 - K$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $E_2 - L$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $E_2 - N$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  (рис. 2, табл. 4).

После решения ключевой задачи по определению составов нонвариантных равновесных твердых фаз исследуют линии моновариантных и поверхности ди- и более вариантных равновесий любым наиболее удобным изотермическим методом.

Таким образом, определены равновесные твердые фазы, насыщающие нонвариантные растворы без их изоляции от жидкой фазы. Ошибка определения составов равновесных твердых фаз (табл. 2, 4) не превышает 0.25 мол. %. Равновесными твердыми фазами являются: химическое соединение  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , моногидрат карбо-

**Таблица 1.** Исходные данные для вычисления составов равновесных твердых фаз, насыщающих невариантные растворы системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ 

Точка	Состав жидкой фазы, мас. %				Граница невариантной области; твердые фазы
	NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
$b_1$	28.20	11.00	1.80	59.00	F–G
$b_2$	26.22	13.00	1.78	59.00	F–G
$b_3$	24.22	15.00	1.78	59.00	F–G
$b_4$	25.90	11.00	4.10	59.00	F–H
$b_5$	23.24	13.00	4.76	59.00	F–H
$b_6$	20.43	14.98	5.59	59.00	F–H
$b_7$	19.82	17.05	4.12	59.00	G–H
$b_8$	19.82	15.64	5.54	59.00	G–H
$a_1$	23.35	1.15	16.50	59.00	L–K
$a_2$	24.60	1.15	15.25	59.00	L–K
$a_3$	25.85	1.15	14.00	59.00	L–K
$a_4$	25.22	3.08	12.70	59.00	N–L
$a_5$	21.08	6.15	13.77	59.00	N–L
$a_6$	20.44	6.56	14.00	59.00	N–L
$a_7$	15.56	8.94	16.50	59.00	K–N
$a_8$	15.33	6.15	19.52	59.00	K–N
$a_9$	15.17	3.08	22.75	59.00	K–N
$E_1$	22.90	5.40	2.00	69.70	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
$E_2$	17.80	1.30	13.60	67.30	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
F	34.34	4.88	1.79	59.00	$E_1-\text{NaCl}$
G	19.82	19.39	1.79	59.00	$E_1-\text{Na}_2\text{SO}_4$
H	19.82	15.45	5.73	59.00	$E_1-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Таблица 2.** Результаты определения составов твердых фаз, насыщающих невариантный раствор  $E_1$  системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , комбинированным методом

Состав твердой фазы, мас. % / мольная доля в твердой фазе				Пересечение нод
NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
0.00/0.00	99.91/1.00	0.02/0.00	0.07/0.01	$E_1-G$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$
100.19/1.00	0.02/0.00	-0.05/0.00	-0.16/-0.01	$E_1-F$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$
-0.11/-0.01	73.15/2.00	27.30/1.00	-0.34/-0.07	$E_1-H$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

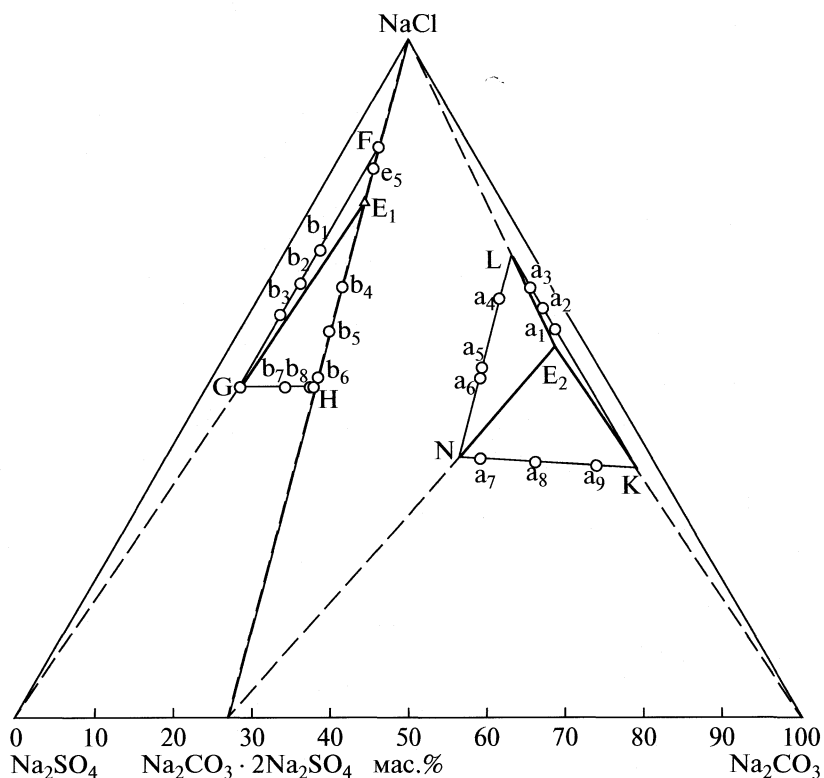


Рис. 1. Определение составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы в системе  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , комбинированным методом.

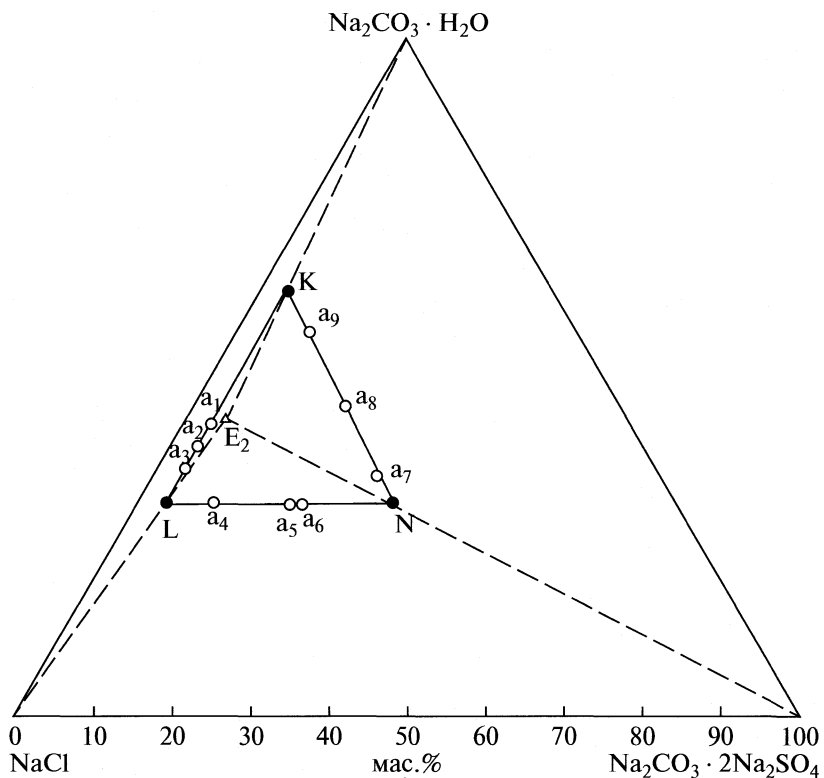


Рис. 2. Определение составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонический раствор  $E_2$  в системе  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , комбинированным методом.

**Таблица 3.** Исходные данные для вычисления составов равновесных твердых фаз, насыщающих невариантный раствор  $E_2$  системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ 

Точка	Состав жидкой фазы, мас. %				Граница невариантной области; твердые фазы
	NaCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	
$a_1'$	23.35	1.58	18.80	56.27	L–K
$a_2'$	24.60	1.58	17.34	56.48	L–K
$a_3'$	25.85	1.58	15.88	56.70	L–K
$a_4'$	25.22	4.23	13.51	57.04	N–L
$a_5'$	21.08	8.45	13.42	57.05	N–L
$a_6'$	20.44	9.01	13.51	57.04	N–L
$a_7'$	15.56	12.28	15.40	56.76	K–N
$a_8'$	15.33	8.45	20.15	56.08	K–N
$a_9'$	15.17	4.23	25.27	55.33	K–N
$E_2$	17.80	1.79	15.34	65.07	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
L	27.90	1.58	13.48	57.04	$E_2-\text{NaCl}$
N	15.35	14.12	13.48	57.04	$E_2-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
K	15.35	1.58	28.58	54.49	$E_2-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Таблица 4.** Результаты определения составов твердых фаз, насыщающих невариантный раствор  $E_2$  системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , комбинированным методом

Состав твердой фазы, мас. % / мольная доля в твердой фазе				Пересечение нод
NaCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	
2.13/0.05	0.47/0.00	100.00/1.00	–2.59/–0.18	$E_2-\text{K}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
100.00/1.00	0.12/0.00	0.19/0.00	–0.28/–0.01	$E_2-\text{L}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$
–1.68/–0.11	100.00/1.00	0.54/0.02	1.16/0.25	$E_2-\text{N}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

ната натрия, сульфат натрия и хлорид натрия. Методом сечений исследован разрез  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , определен эвтонический раствор (мас. %): 25.17 – NaCl; 6.24 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 68.59 –  $\text{H}_2\text{O}$  и доказан конгруэнтный характер обоих невариантных растворов  $E_1$  и  $E_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аносов В.Я., Погудин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 864 с.
2. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов, 1969. 119 с.
3. Журавлев Е.Ф., Швецова А.Д. // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
4. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Пат. 2 324 933 (2007) // Б. И. 2008. № 14.
5. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Л.: ГХИ, 1954. Т. 2. С. 694.