ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
4



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Основан в январе 1930 года*

*Выходит 12 раз в год*

Том 65 Апрель 1991 Вып. 4

**Москва** **«Наука»**

УДК 539.192 : 541.651 : 577.323.2

© 1991 г.

***Боковой В. А., Морозов Ю. В., Бажулина Н. П., Чехов В. О.***

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-ТИОУРАЦИЛА И 6-ТИОГУАНИНА

Проведено квантово-химическое исследование электронного строения и спектроскопических свойств различных ионных и таутомерных форм 4-тиоурацила и 6-тиогуанина. Для этого произведен специальный выбор квантово-химических параметров, характеризующих атом серы и позволяющих рассчитывать серосодержащие соединения в приближении CNDO/ /S. На основании сопоставления результатов расчета с экспериментальными спектроскопическими данными проведены уточненные разложения сложных спектров поглощения различных ионных форм рассматриваемых соединений на полосы отдельных электронных переходов и сделаны определенные заключения относительно таутомерных равновесий. С помощью анализа электронного строения обсуждаемых молекул и их сравнения с соответствующими формами урацила и гуанина выявлена природа их электронных переходов и идентифицированы их наиболее потенциальные реакционноспособные центры в основном и в возбужденных состояниях.

4-тиоурацил (4SU), 6-тиогуанин (6SG) и их нуклеозиды являются биологически активными соединениями. 4SU – минорное основание некоторых тРНК и может выступать в качестве фотопротектора в клетках E. coli [1]. Известно его цитостатическое действие [2]. Наконец, он может быть использован как флуоресцентная метка при изучении высших структур тРНК и фермент-субстратных комплексов аминоацил-тРНК-синтетаз [3, 4]. 6SG и его нуклеозид имеют важное значение как противоопухолевые препараты и используются для лечения острых и хрони-

© Отделение общей и технической химии АН СССР, Издательство «Наука», «Журнал физической химии», 1991 г.

ческих лейкозов. Кроме того, 6SG, включаясь в ДНК и РНК, может приводить к остановке биосинтеза нуклеиновых кислот [5].

Все это вызывает естественный интерес к физико-химическим и, в частности спектроскопическим, свойствам обсуждаемых соединений, так как позволяет разобраться, например, в их кислотно-основных и таутомерных равновесиях. В ряде работ [6, 7] исследовались спектроскопические свойства и электронное строение 4SU и 6SG. Однако использованные при проведении квантово-химических расчетов параметры, характеризующие атом серы, были выбраны, по-видимому, не слишком удачно (расхождения между расчетными и экспериментально измеренными значениями энергий электронных переходов достигали в ряде случаев 1 эВ) и, наряду с этим, не было проведено достаточно точных разложений спектров поглощения различных ионных форм на полосы, соответствующие отдельным электронным переходам, что весьма затрудняло сопоставление эксперимента с теорией.

Мы произвели более адекватный выбор квантово-химических параметров атома серы, позволяющих рассчитывать серосодержащие соединения в приближении CNDO/S [8, 9], и уточненные разложения спектров поглощения ионных форм рассматриваемых соединений с учетом специальных математических процедур согласования и самосогласования [10] (см. ниже), приводящих к существенному повышению точности спектральных разложений.

Наряду с этим, обсуждаемые в настоящей работе результаты могут служить иллюстрацией плодотворности комплексного, экспериментально-теоретического подхода для исследования физико-химических свойств достаточно сложных гетероциклических соединений, существенно повышающего возможность извлечения информации из имеющегося экспериментального материала.

Изложению результатов этих исследований и посвящена настоящая работа. В ней были исследованы препараты: 4-тиоурацил фирмы «Chemapol», 4-тиоуридин (4SUrd) и 6-тиогуанин фирмы «Sigma». В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, перегнанный этанол и смесь этиленгликоля марки «AnalaR» фирмы «BDH» с водой в объемном отношении 80 : 20. Спектры поглощения катионов 4SU измерялись в 70%-ной $H_2SO_4$ марки «х. ч.», а 6SG — в 1 М HCl марки «ос. ч.»; спектры дианионов 4SU — в 3 М NaOH, а 6SG — в 1 М NaOH марки «ос. ч.». При работе с водными растворами их ионная сила поддерживалась постоянной и равной 0,1 М. Закисление и защелачивание растворов осуществлялось с помощью добавления микроколичеств HCl и NaOH. Значения pH определялись с точностью ±0,05 ед. pH.

Спектры поглощения исследованных соединений измерялись на спектрофотометре EPS-3T фирмы «Hitachi» при 20±1° С. Спектры поглощения различных ионных форм обсуждаемых соединений определяли исходя из суммарных спектров поглощения, измеренных при различных значениях pH, с помощью программы, алгоритм которой подробно описан в [11].

В основе математического разложения сложных спектров на полосы отдельных электронных переходов лежит предположение о том, что каждую из таких полос (без явно выраженной колебательной структуры) можно представить математически с помощью какой-либо функции, описывающей основные свойства полосы поглощения (излучения). В работах [11, 12] полоса отдельного электронного перехода представлялась в виде логнормальной функции $\varphi(\nu, \nu_0, f, W, \rho)$, где $\nu$ — волновое число,

$\nu_0$ — волновое число, соответствующее максимуму полосы, $f$ — сила осциллятора рассматриваемого перехода, $W$ — полуширина полосы и $\rho$ — параметр, характеризующий ее асимметрию.

Если число полос в спектре известно, то задача его представления в виде суммы таких «теоретических» полос формулируется следующим образом: требуется найти такие параметры «теоретических» полос, чтобы их огибающая была максимально близка к исходному спектру. Для решения поставленной задачи ищется минимум функционала

$$Q=\sum_{\nu=1}^{n}\left[\varepsilon_\nu-\sum_{l=1}^{L}\varphi_l(\nu,\nu_{0l},f_l,W_l\rho_l)\right]^2, \qquad (1)$$

где индекс $\nu$ нумерует значения волновых чисел, при которых известны величины коэффициентов поглощения $\varepsilon_\nu$ в исходном спектре, а индекс $l$ — полосы поглощения в изучаемом спектральном диапазоне. Естественно, что в основу математического разложения должна быть положена физическая модель, степень полноты и точности которой определяет точность проводимого разложения [10].

В работе [10] были сформулированы подходы, названные согласованием и самосогласованием спектров, использование которых позволяет существенно повысить точность проводимых спектральных разложений. Смысл этих подходов заключается в следующем.

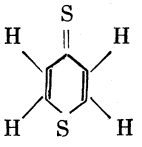
В принципе, практически для любого соединения могут быть найдены такие внешние факторы (смена растворителя, введение в молекулу не очень сильно влияющих на спектральные свойства заместителей и т. д.), которые, не слишком существенно влияя на значения энергий электронных переходов и соответствующих им сил осцилляторов, оставляют практически неизменными величины полуширин и асимметрий полос. При этом соотношения между различными таутомерами, конформерами и пр. могут меняться весьма значительно. Сравним, например, между собой спектры, измеренные в двух растворителях (отвечающих сформулированным требованиям), в которых заметно различаются таутомерные соотношения. Тогда из первого спектра можно определить нулевые значения параметров полос для доминирующего в данном растворителе таутомера, из второго — для другого таутомера. Нулевые значения параметров одних полос позволяют получить уточненные значения параметров других и т. д. Эта процедура уточнения продолжается до тех пор, пока полосы поглощения в обоих спектрах не оказываются полностью согласованными по всем параметрам всех полос.

Процедура согласования параметров соответствующих полос в разных спектрах позволяет существенно ограничить интервалы их вариации. В то же время процедура минимизации функционала (1) с учетом указанных ограничений сводится, по существу, к поиску наилучших однополосных функций в суперпозиции остальных (также наилучших), т. е. в большей мере аналогична процедуре нахождения наилучших одноэлектронных волновых функций в методе самосогласованного поля [13]. В силу этой аналогии, процесс минимизации функционала (1) с учетом ограничений, полученных в результате согласования спектров, авторы [10] предложили называть процедурой самосогласования спектров.

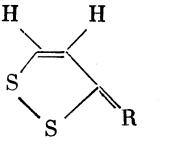
Квантово-химические расчеты электронного строения и спектров различных форм рассматриваемых соединений проводились в приближении CNDO/S со стандартной параметризацией [8, 9]. Геометрия 4SU и 6SG

бралась такой же, как у урацила и гуанина [14], а длина двойной связи C=S полагалась равной 1,66 Å [15]. Параметры для атома серы были заимствованы из [6] и, кроме того, была проведена специальная оптимизация этих параметров, рассмотренная ниже. При проведении расчетов использовались программы, детально описанные в [9].

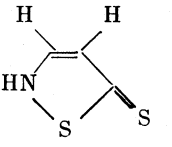
В [16] достаточно подробно рассмотрены принципы выбора квантово-химических параметров. Поэтому, не останавливаясь на данном вопросе и отсылая заинтересованных читателей к цитированной работе, заметим лишь следующее. Выбор параметров для атома серы в приближении CNDO/S был осуществлен для группы серосодержащих соединений, спектроскопические характеристики которых взяты из работ [17, 18]. Структурные формулы некоторых из этих соединений приведены ниже:



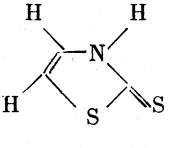
(I)



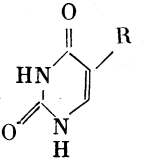
R=S (II), O (III)



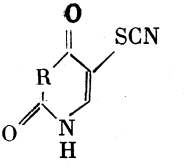
(IV)



(V)



R=SH (VI), $S^-$ (VII)



R=NH (VIII), $N^-$ (IX)

В табл. 1 суммированы экспериментально измеренные и расчетные значения энергий электронных переходов (в эВ). Для каждого соединения в первой строке приведено значение энергии первого электронного перехода, во второй — второго и т. д. Расчетные значения энергий электронных переходов в столбце CNDO/S получены с параметрами для атома серы, заимствованными в [6], а в столбце CNDO/S* — с параметрами, среди которых величины резонансных интегралов для атома серы ($\beta_S$) и интегралов межэлектронного отталкивания ($\gamma_S$) получены в результате оптимизации.

Прежде, чем перейти непосредственно к рассмотрению процедуры оптимизации параметров и полученных с их помощью результатов расчетов, сделаем одно замечание. Модификация параметров атома серы была осуществлена для более корректной передачи в квантово-химических расчетах спектроскопических характеристик серосодержащих соединений. В то же время анализ электронного строения и спектров нуклеиновых оснований, полученных в результате расчетов зависимости от выбора геометрии исходных молекул, квантово-химического приближения и параметризации показал [16], что по сравнению с индексами электронного строения молекул (такими, как полные и π-электронные заряды атомов, порядка связей и т. д.) их спектральные характеристики существенно сильнее зависят от выбора используемых квантово-химических параметров. Отсюда напрашивается вывод, что не так уж важно добиваться хорошего соответствия между теорией и спектроскопическим экспериментом. Однако наличие такого соответствия может служить косвенным свидетельством в пользу надежности и других результатов расчета (хотя этого и недостаточно, см. [16]) и кроме того способствовать проведению надежных

спектральных разложений, так как результаты квантово-химических расчетов позволяют оценивать значения энергий электронных переходов и соответствующих им сил осцилляторов. Естественно, чем точнее результаты расчетов, тем точнее осуществляемые с их помощью оценки.

Смысл проведенной оптимизации квантово-химических параметров заключается в поиске минимума функционала

$$R=\sum_i (E_i^*-E_i)^2,$$

где $E_i^*$ — экспериментально измеренные величины энергий первых двух электронных переходов для соединений, приведенных в табл. 1, а $E_i$ — соответствующие расчетные значения, получаемые при варьировании величин $\beta_S$ и $\gamma_S$ для атома серы (разумеется, в физически разумных пределах).

Процедура минимизации осуществляется следующим образом. Сначала определяются исходные значения $\beta_S^0$ и $\gamma_S^0$, к которым предъявляется требование, чтобы их дальнейшие изменения в процессе минимизации приводили бы лишь к линейным изменениям рассчитываемых величин $E_i$. Затем с помощью метода наименьших квадратов находится минимум функционала $R$ и определяются искомые значения $\beta_S$ и $\gamma_S$. В результате такой оптимизации величины $\gamma_S$ и $\beta_S$ оказались соответственно равными 7 и 14 эВ (в отличие от 5 и 18 эВ в [6]).

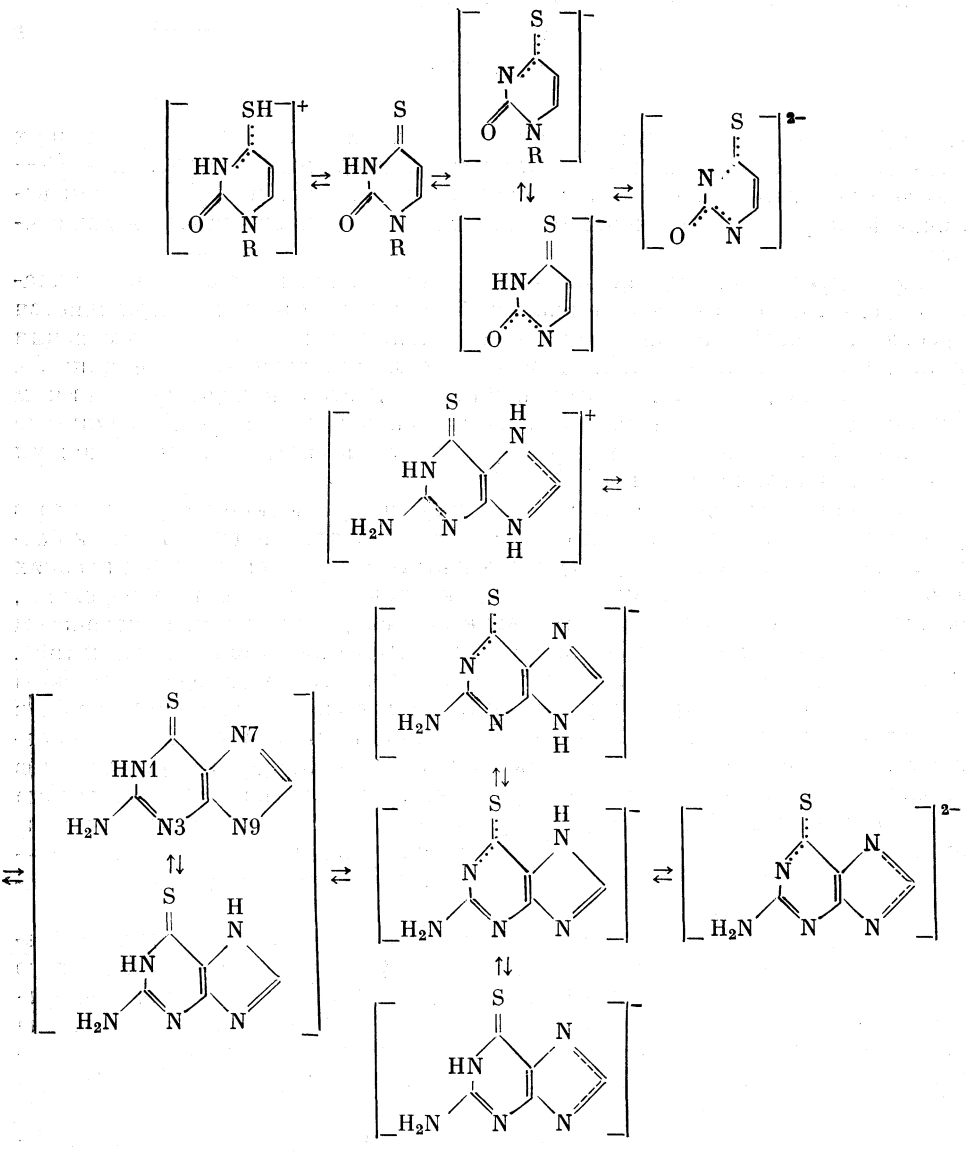
Обсуждая процедуру оптимизации параметров, важно заметить, что в ряде случаев (в приближении CNDO/S это относится, прежде всего, к расчетам неплоских молекул [19]) в результате расчета спектроскопических характеристик могут появляться «фиктивные» электронные переходы, связанные, как правило, с существенным межфрагментарным переносом электронного заряда и имеющие обычно очень малую силу осциллятора. Эти переходы — артефакты используемого расчетного метода и должны быть исключены из процедуры минимизации функционала $R$. Так как в реальных ситуациях действительно возможны внутримолекулярные переносы электронного заряда, решение вопроса о природе возникновения в процессе расчета «фиктивных» электронных переходов является весьма принципиальным. В работе [16] применительно к π-электронному приближению этот вопрос рассмотрен достаточно подробно и сформулированы критерии, позволяющие отличать реально существующие электронные переходы от артефактных.

Из табл. 1 видно, что использование параметров, полученных в результате оптимизации, приводит, по крайней мере для первого электронного перехода, к заметному, особенно для соединений VI—IX, улучшению соответствия между определенными экспериментально и расчетными значениями энергий. При этом для соответствующих величин сил осцилляторов также имеется вполне разумное согласие между теорией и экспериментом.

Здесь чрезвычайно важно подчеркнуть, что использование оптимизированных значений $\beta_S$ и $\gamma_S$ для расчета строения и спектров приведенных в табл. 1 серосодержащих соединений, существенно улучшая корреляции между теорией и спектроскопическим экспериментом, мало влияет на индексы электронного строения этих соединений. Так, расчеты с новыми параметрми приводят, как правило, к понижению (по абсолютной величине) значений полных зарядов атома серы в среднем на 0,15 ед. электронного заряда, а величины зарядов на других атомах и порядки связей,

а также их изменения в возбужденных состояниях остаются практически неизменными.

В соответствии с данными [6, 7, 20], 4SU и 6SG присутствуют в водных растворах при различных значениях pH в виде следующих ионных и таутомерных форм:



(R=H (4-тиоурацил), -β-D-рибофуранозил (4-тиоуридин)),

При дальнейшем изложении различные ионные формы обсуждаемых соединений будут обозначаться надстрочными символами «+», «0», «—» и «2—», а подстрочные индексы будут указывать атом азота, около которого локализован протон. Так, $4SU_1^-$ и $4SU_3^-$ — обозначают два прототропных таутомера моноанионов 4-тиоурацила, у которых протон локализован соответственно около атомов N1 и N3.

*Таблица 1*

**Экспериментальные и расчетные значения энергий электронных переходов для соединений I–IX**

| Соединение | Опыт | CNDO/S | CNDO/S * | Соединение | Опыт | CNDO/S | CNDO/S * |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 3,26 | 3,16 | 3,21 | V | 3,94 | 4,03 | 3,92 |
| | 4,28 | 4,02 | 4,26 | | 4,96 | 5,20 | 5,39 |
| | 5,14 | 5,48 | 5,15 | | 5,77 | 6,11 | 5,77 |
| II | 3,02 | 3,24 | 3,21 | VI | 4,42 | 3,94 | 4,47 |
| | 4,67 | 4,55 | 4,55 | | 5,71 | 5,48 | 5,94 |
| | 4,92 | 5,65 | 5,15 | VII | 3,76 | 4,00 | 3,65 |
| III | 4,00 | 3,97 | 4,20 | | 4,94 | 4,96 | 4,78 |
| | 5,49 | 5,13 | 5,11 | VIII | 4,52 | 3,77 | 4,41 |
| IV | 3,19 | 3,40 | 3,42 | | 5,83 | 5,40 | 5,90 |
| | 4,86 | 4,95 | 4,89 | IX | 4,56 | 4,37 | 4,57 |
| | | | | | 5,16 | 5,16 | 5,55 |

При проведении разложений спектров ионных форм на полосы, соответствующие отдельным электронным переходам, ориентировочная оценка значений энергий электронных переходов и соответствующих им сил осцилляторов производилась на основании квантово-химических расчетов, были использованы процедуры согласования и самосогласования спектров. Для реализации процедуры согласования в случае 4SU были проведены измерения спектров поглощения в воде и этаноле и, кроме того, измерялись также спектры поглощения водных растворов 4SUrd, для 6SG спектральные измерения были проведены в воде, этаноле и смеси этиленгликоля с водой.

Прежде, чем перейти к рассмотрению результатов спектральных разложений, отметим одно важное обстоятельство. Электронное строение и спектры всех ионных и таутомерных форм 4SU и 6SG были рассчитаны с оптимизированными значениями $\beta_S$ и $\gamma_S$. При этом оказалось, что для всех форм, за исключением $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$, $6SG^{2-}$, имеется очень хорошее соответствие между значениями энергий электронных переходов и соответствующих им сил осцилляторов, которые предсказываются теоретически и измеряются экспериментально. Так, для первого электронного перехода лишь в случае $6SG^+$ расхождение в энергиях достигает 0,3 эВ, для других же форм оно менее 0,15 эВ. В то же время, для трех отмеченных форм теоретически рассчитанные величины более, чем на 0,5 эВ, превышают экспериментально наблюдаемые. Кроме того теоретически предсказываемая разность $(E_1-E_2)$ составляет ~0,3 эВ, тогда как из эксперимента следует, что она лежит в интервале (0,8–1,1) эВ. Наряду с этим для всех форм, кроме указанных трех, расчеты предсказывали, что при переходе в состояние $S_1$ происходит существенный внутримолекулярный перенос $\pi$-электронного заряда от атома серы на пиримидиновый или пуриновый цикл. Для $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$ и $6SG^{2-}$, в соответствии с теоретическими предсказаниями, такой перенос заряда должен практически отсутствовать. Это противоречит экспериментальному факту, что в щелочных растворах 4SU обладает повышенной способностью к фотоокислению [21].

Все изложенное позволило предположить, что для трех отмеченных форм не совсем удачными были использованные при расчетах квантово-химические параметры, характеризующие атом серы. Дело в том, что для аналогичных ионных форм урацила и гуанина, как и для всех других их ионных и таутомерных форм, имеется вполне разумное соответствие

между теорией и спектроскопическим и фотохимическим экспериментом [11]. При этом характер изменений зарядов на атомах O4 (у урацила) и O6 (у гуанина) при возбуждении в состояние $S_1$ практически одинаков для всех форм. Поскольку атом серы, в отличие от кислорода, обладает *d*-электронами, то был проведен расчет электронного строения и спектров указанных форм с учетом *d*-электронов (были использованы программа и параметризация, приведенные в [9]). Однако, и в этом случае полученная при расчете разность $(E_1-E_2)$ оказалась равной 0,3 эВ, т. е. ситуация, по существу, не изменилась.

В работе [22] отмечалось, что надежность и достоверность результатов квантово-химических расчетов может быть подтверждена лишь при сопоставлении теории с соответствующим экспериментом. В частности, чтобы уверенно судить о поведении молекул в возбужденных состояниях может быть недостаточно хорошего соответствия теории со спектроскопическим экспериментом и необходимо привлекать также данные о люминесцентном и фотохимическом поведении молекул. Что же может подсказать эксперимент в рассматриваемом случае? Если в щелочных растворах наблюдается повышенная способность атома серы к фотоокислению [21], то это может означать, что у соответствующих ионных форм обсуждаемых соединений при прочих равных условиях потенциал ионизации атома серы ($I_S$) понижен. В методе SNDO/S варьируемым параметром является не $I_S$, а величина $D_S=0{,}5(I_S+A_S)$, где $A_S$ — сродство атома серы к электрону [8].

Нами была проведена вариация $D_S$ и оказалось, что при $D_S=4{,}7$ эВ внутримолекулярные переносы π-электронного заряда с атома серы при возбуждении $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$ и $6SG^{2-}$ в состояние $S_1$ примерно такие же, как и у других ионных и таутомерных форм 4SU и 6SG, отличие между рассчитанными теоретически и определенными экспериментально значениями $E_1$ менее 0,14 эВ и, наконец, теоретически предсказанная разность $(E_1-E_2)$ лежит в интервале $\sim(0{,}5\div1{,}1)$ эВ. Следовательно, понижение величины $D_S$ для атома серы лишь для трех указанных ионных форм (при сохранении неизменными других параметров) полностью сняло противоречия между теорией и спектроскопическим и фотохимическим экспериментом. Не исключено, что указанное понижение потенциала ионизации для $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$ и $6SG^{2-}$ может быть связано с некими специфическими взаимодействиями именно этих форм с растворителем. Приведенные ниже результаты квантово-химических расчетов получены при использовании оптимизированных значений $\beta_S$ и $\gamma_S$, а величина $D_S$ для всех форм (кроме $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$ и $6SG^{2-}$) бралась в соответствии с [23] равной 6,989 эВ, а для указанных трех форм $D_S=4{,}7$ эВ.

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения различных ионных форм 4SU, 4SUrd и 6SG, разложенные на полосы, соответствующие отдельным электронным переходам, а в табл. 2 и 3 суммированы результаты этих разложений. Звездочкой в таблицах помечены полосы, которые либо являются суперпозицией нескольких полос, либо экспериментальная информация о них недостаточна. В табл. 3 в разделе «теория» имеется три столбца, в первом из которых для $6SG^0$ и $6SG^-$ даны результаты расчетов для прототропного таутомера N9H, во втором — для N7H, а в третьем — для $6SG_1^-$.

Анализ данных, представленных в табл. 2, 3, позволяет сделать ряд выводов и заключений. Прежде всего следует отметить хорошее соответствие между результатами квантово-химических расчетов и спектроскопическим экспериментом. Теория здесь играет двоякую роль. С одной сто-

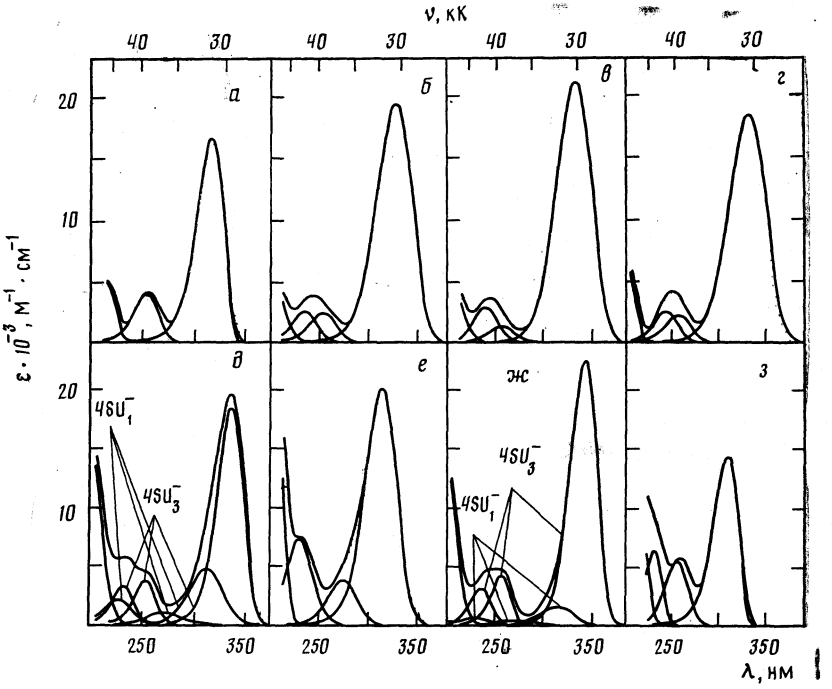



Рис. 1. Спектры поглощения ионных форм 4-тиоурацила и 4-тиоуридина, разложенные на полосы отдельных электронных переходов; *а* – катион 4-тиоурацила (70% раствор $H_2SO_4$); *б*, *в* – нейтральные молекулы 4-тиоурацила и 4-тиоуридина соответственно (0,1 М раствор NaCl, pH 4,60); *г* – нейтральная молекула 4-тиоурацила (этанол); *д*, *е* – анионы 4-тиоурацила и 4-тиоуридина соответственно (0,1 М раствор NaCl, pH 10,3); *ж* – анион 4-тиоурацила (щелочной этанол); *з* – дианион 4-тиоурацила (3 М раствор NaOH)

роны, на ее базе формулируются физические модели, на основе которых осуществляются спектральные разложения: с другой стороны, согласие между теорией и экспериментом является свидетельством в пользу разумности проведенных разложений.

Для соответствующих ионных форм рассматриваемых соединений смена растворителя и замена атома водорода у 4SU на углеводный остаток практически не влияет на величины полуширин и асимметрий полос поглощения. Единственным исключением является первая полоса поглощения $4SU^0$, которая при переходе 4SU из воды в этанол уширяется на 0,3 кК. Однако в данном конкретном случае это уширение не влияет на точность проведенных разложений, так как указанная полоса хорошо разрешена.

Поскольку первые полосы поглощения моноанионов $4SU_1^-$ и $4SU_3^-$ заметно различаются по своему спектральному положению, то удалось спектрально разделить эти таутомеры и определить их процентное содержание в воде и этаноле. В то же время для прототропных таутомеров $6SG^0$ и $6SG^-$, в соответствии с квантово-химическими расчетами, спектральные положения первых полос поглощения очень близки и не удается провести такого же надежного разложения, как для 4SU. Тем не менее, для $6SG^0$ можно полагать, что в растворах доминирует таутомер $6SG_7^0$. Это связано с тем, что характерная для $6SG_9^0$ вторая полоса по-

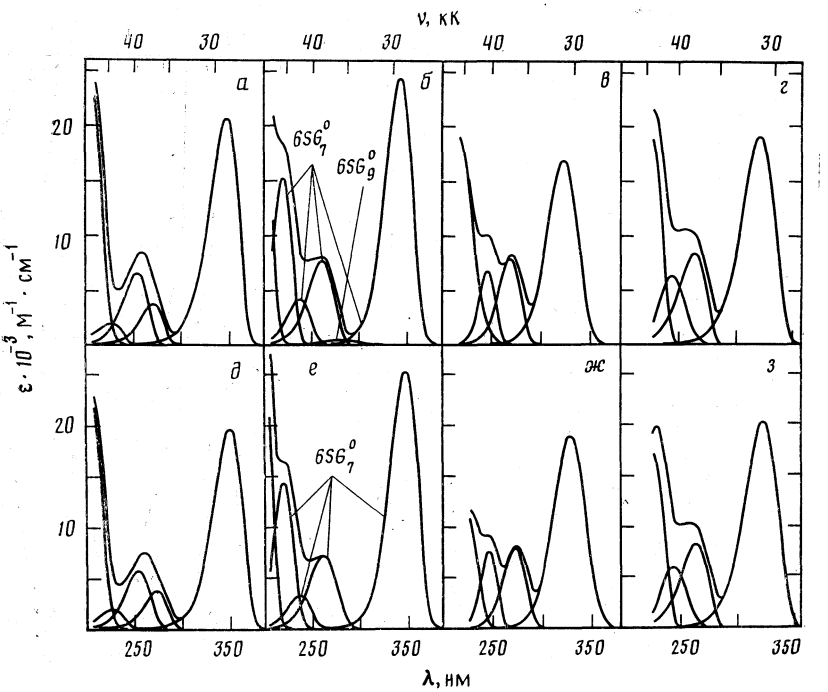



Рис. 2. Спектры поглощения ионных форм 6-тиогуанина, разложенные на полосы отдельных электронных переходов; *а–г* – водные растворы; *д–з* – растворы этиленгликоля с водой в объемном отношении 80 : 20; *а*, *д* – катионы; *б*, *е* – нейтральные молекулы; *в*, *ж* – анионы; *г*, *з* – дианионы

глощения в районе 4,37 эВ обнаруживается в воде и этаноле лишь в малых количествах, а в растворах этиленгликоля с водой, практически отсутствует.

Для $6SG^-$ сделать определенные выводы о соотношении между тремя возможными таутомерами на основании только спектральных данных не представляется возможным. Несмотря на то, что в разложенном спектре отсутствует полоса при 4,27 эВ, сделать вывод, что в растворе нет таутомера $6SG_1^-$ нельзя, так как, согласно расчетам, эта полоса слабая и ее введение в суммарный спектр $6SG^-$ не повлияет на результаты разложения, поскольку она оказывается лежащей в пределах экспериментальной ошибки. Однако из анализа электронного строения $6SG^{2-}$ видно, что из атомов N1, N7 и N9 последний обладает наибольшим отрицательным зарядом, т. е. наиболее вероятна именно его атака протоном, и в то же время именно у N9 наименьшее значение $Z_\sigma$ ($Z_\sigma = Q+q$), т. е. наиболее вероятно его протонирование [24]. Исходя из этих соображений, можно, по-видимому, полагать, что $6SG^-$ присутствует в растворе преимущественно в виде таутомера $6SG_9^-$.

В табл. 4–7 для всех ионных и таутомерных форм 4SU и 6SG приведены величины полных зарядов в основном ($Q$) и нижних возбужденных $S_1$, $T_1$ и $n\pi^*$-состояниях ($Q_S$, $Q_T$ и $Q_{n\pi^*}$), $\pi$-электронных зарядов в $S_0(q)$ и плотности неспаренных электронов ($\rho$) в $T_1$, а также значения порядков связей в $S_0(P)$ и их изменения в $S_1$, $T_1$ и $n\pi^*$-состояниях ($\Delta P_S$, $\Delta P_T$ и $\Delta P_{n\pi^*}$). Следует иметь в виду, что при переходе молекул в состояния $S_1$

*Таблица 2*

**Расчетные и экспериментальные значения энергий электронных переходов ($E$) и соответствующих им сил осцилляторов ($f$), величины полуширин полос ($W$) и их асимметрий (ρ)**

| Соединение | $E$, эВ | $f$ | $E$, эВ | $f$ | λ, нм | $W$, кК | ρ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | теория | | эксперимент | | | | |
| $4SU^+$ | 3,83 | 0,44 | 3,89 | 0,46 | 319 | 3,05 | 1,59 |
| | 4,66 | 0,05 | 4,86 | 0,15 | 255 | 4,34 | 1,32 |
| | 6,21 | 0,19 | 5,74 | 0,18 | 217 | 4,30 | 1,15 |
| | 6,88 | 0,15 | 6,23 | 0,15 | 199 | 4,32 | 1,32 |
| $4SU^0$ | 3,78 | 0,59 | 3,78 | 0,68 | 328 | 4,00 | 1,35 |
| | 5,04 | 0,02 | 4,86 | 0,10 | 255 | 4,78 | 1,22 |
| | 5,54 | 0,09 | 5,23 | 0,11 | 237 | 5,06 | 1,23 |
| | 6,67 | 0,37 | 6,10 | 0,31 | 203 | 6,88 | 1,20 |
| $4SUrd^0$ | | | 3,74 | 0,74 | 331 | 3,95 | 1,33 |
| | | | 4,83 | 0,06 | 257 | 4,81 | 1,21 |
| | | | 5,17 | 0,13 | 240 | 5,11 | 1,22 |
| | | | 6,22 | 0,45 | 199 | 7,85 | 1,20 |
| $4SU^0$ et | | | 3,77 | 0,70 | 329 | 4,33 | 1,31 |
| | | | 4,86 | 0,09 | 255 | 4,91 | 1,27 |
| | | | 5,11 | 0,11 | 243 | 5,17 | 1,28 |
| | | | 6,15 | 0,26 | 202 | 5,00 | 1,20 |
| $4SU_1^-$ | 3,95 | 0,29 | 3,95 | 0,60 | 314 | 2,84 | 1,32 |
| | 4,71 | 0,11 | 4,54 | 0,13 | 273 | 4,40 | 1,25 |
| | 5,44 | 0,24 | 5,47 | 0,37 | 227 | 5,74 | 1,15 |
| | 6,12 | 0,23 | 6,26 | 0,95 * | 198 * | 7,03 * | 1,20 * |
| $4SUrd^-$ | | | 3,92 | 0,68 | 316 | 3,84 | 1,32 |
| | | | 4,50 | 0,14 | 276 | 4,40 | 1,25 |
| | | | 5,37 | 0,37 | 231 | 5,74 | 1,15 |
| | | | 5,93 | 0,55 | 209 | 3,92 | 1,20 |
| $4SU_1^-$ et | | | 3,93 | 0,61 | 316 | 3,84 | 1,32 |
| | | | 4,52 | 0,13 | 274 | 4,40 | 1,25 |
| | | | 5,37 | 0,29 | 231 | 5,74 | 1,15 |
| | | | 6,23 | 0,71 * | 199 * | 5,91 * | 1,05 * |
| $4SU_3^-$ | 3,59 | 0,56 | 3,67 | 0,60 | 338 | 2,70 | 1,35 |
| | 4,68 | 0,06 | 4,89 | 0,17 | 254 | 3,60 | 1,29 |
| | 5,41 | 0,06 | 5,33 | 0,18 | 233 | 4,51 | 1,35 |
| | 6,31 | 0,31 | 6,26 | 0,95 * | 198 * | 7,03 * | 1,20 * |
| $4SU_3^-$ et | | | 3,61 | 0,60 | 344 | 2,76 | 1,36 |
| | | | 4,82 | 0,14 | 257 | 3,60 | 1,29 |
| | | | 5,23 | 0,13 | 237 | 4,51 | 1,36 |
| | | | 6,23 | 0,71 * | 199 * | 5,91 | 1,05 * |
| $4SU^{2-}$ | 4,09 | 0,29 | 4,00 | 0,43 | 310 | 3,33 | 1,53 |
| | 4,56 | 0,01 | 4,83 | 0,22 | 257 | 4,46 | 1,27 |
| | 5,36 | 0,16 | 5,34 | 0,23 | 232 | 3,97 | 1,38 |
| | 5,70 | 0,34 | 5,73 | 0,38 | 217 | 4,69 | 1,32 |

*Примечание.* Содержание $4SU_1^-$, $4SU_1^-$(et), $4SU_3^-$ и $4SU_3^-$(et) соответственно равно 27; 8,3; 73 и 91,7%.

*Таблица 3*

**Расчетные и экспериментальные значения энергий электронных переходов ($E$, эВ; λ, нм) и соответствующих им сил осцилляторов ($f$), а также полуширины полос ($W$, кК) и их асимметрии (ρ) для различных форм 6SG в воде ($H_2O$), этаноле (et) и смеси этиленгликоля с водой (etg)**

| Теория ($H_2O$) | | | Эксперимент | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{N_9H}$ ($f$) | $N_{N_7H}$ ($f$) | $E_{N_1H}$ ($f$) | $E$($f$) | λ | $W$ | ρ | $E$($f$) | λ | $W$ | ρ | $E$($f$) | λ | $W$ | ρ |
| | 6SG$^+$ | | | $H_2O$ | | | | et | | | | etg | | |
| 3,29 (0,50) | | | 3,59 (0,57) | 346 | 3,03 | 1,59 | 3,56 (0,53) | 348 | 3,16 | 1,57 | 3,55 (0,53) | 349 | 3,01 | 1,55 |
| 4,25 (0,16) | | | 4,58 (0,13) | 271 | 3,80 | 1,51 | 4,53 (0,13) | 274 | 3,80 | 1,51 | 4,53 (0,13) | 274 | 3,80 | 1,51 |
| 4,87 (0,15) | – | — | 4,89 (0,28) | 254 | 4,84 | 1,50 | 4,86 (0,26) | 255 | 4,84 | 1,50 | 4,86 (0,25) | 255 | 4,84 | 1,50 |
| 5,48 (0,05) | | | 5,44 (0,11) | 228 | 6,20 | 1,70 | 5,42 (0,11) | 229 | 6,20 | 1,70 | 5,42 (0,10) | 229 | 6,20 | 1,70 |
| 5,99 (0,21) | | | 6,00 (1,08) * | 207 * | 5,40 * | 1,15 * | 5,99 (1,06) * | 207 * | 5,55 * | 1,25 * | 5,99 (1,06) * | 207 * | 5,55 * | 1,20 * |
| | 6SG$^0$ | | | | | | | | | | | | | |
| 3,68 (0,48) | 3,67 (0,47) | | 3,64 (0,63) | 341 | 2,91 | 1,42 | 3,58 (0,68) | 347 | 2,94 | 1,43 | 3,58 (0,65) | 346 | 2,88 | 1,41 |
| 4,38 (0,22) | – | | 4,37 (0,01) | 284 | 4,74 | 1,45 | 4,35 (0,01) | 285 | 4,79 | 1,41 | – | – | – | – |
| – | 4,74 (0,12) | — | 4,76 (0,33) | 261 | 4,74 | 1,45 | 4,72 (0,31) | 263 | 4,79 | 1,41 | 4,73 (0,30) | 262 | 4,79 | 1,40 |
| 5,33 (0,01) | 5,33 (0,01) | | 5,23 (0,18) | 237 | 5,03 | 1,40 | 5,21 (0,16) | 238 | 5,03 | 1,42 | 5,21 (0,14) | 238 | 5,03 | 1,40 |
| 5,89 (0,12) | 5,92 (0,19) | | 5,67 (0,66) | 219 | 4,91 | 1,30 | 5,62 (0,62) | 221 | 4,96 | 1,25 | 5,62 (0,62) | 221 | 4,96 | 1,25 |
| 6,18 (0,01) | 6,28 (0,34) | | 6,27 (1,06) * | 198 * | 5,55 * | 1,20 * | 6,24 (1,39) * | 199 * | 5,55 * | 1,20 * | 6,25 (1,49) * | 198 * | 5,55 * | 1,30 * |
| | 6SG$^-$ | | | | | | | | | | | | | |
| 4,00 (0,33) | 4,09 (0,32) | 3,92 (0,39) | 3,85 (0,53) | 322 | 3,58 | 1,32 | | | | | 3,77 (0,59) | 329 | 3,55 | 1,29 |
| – | – | 4,27 (0,07) | – | – | – | – | | | | | – | – | – | – |
| 4,80 (0,05) | 4,87 (0,02) | 4,81 (0,25) | 4,61 (0,25) | 269 | 3,61 | 1,33 | | | | | 4,53 (0,25) | 273 | 3,57 | 1,33 |
| 5,32 (0,32) | 5,46 (0,11) | 5,33 (0,13) | 5,04 (0,19) | 246 | 3,15 | 1,20 | | | | | 5,01 (0,21) | 248 | 3,15 | 1,24 |
| 5,96 (0,01) | 5,98 (0,24) | | 5,70 (0,96) * | 218 * | 5,85 * | 1,02 * | | | | | 5,48 (0,47) * | 226 * | 4,85 * | 1,32 * |
| 6,10 (0,01) | 6,14 (0,08) | 6,16 (0,41) | – | – | – | – | | | | | | | | |
| | 6SG$^{2-}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 3,73 (0,36) | | | 3,87 (0,57) | 321 | 3,31 | 1,51 | | | | | 3,84 (0,61) | 323 | 3,30 | 1,52 |
| 4,60 (0,03) | – | — | 4,69 (0,31) | 264 | 4,05 | 1,60 | | | | | 4,67 (0,31) | 266 | 4,05 | 1,60 |
| 5,09 (0,04) | | | 5,07 (0,24) | 245 | 4,32 | 1,14 | | | | | 5,05 (0,23) | 245 | 4,32 | 1,14 |
| 5,64 (0,16) | | | 5,48 (0,79) * | 226 * | 4,67 * | 1,42 * | | | | | 5,43 (0,73) * | 228 * | 4,77 * | 1,50 * |

*Таблица 4*

**Значения полных зарядов ($Q$) на атомах 4SU в соетояниях $S_0$, $S_1$, $T_1$ и нижнем $n\pi$ *, величины $\pi$-электронных зарядов в состоянии $S_0$ и плотность неспаренных электронов в состоянии $T_1$**

| Величина | N1 | C2 | N3 | C4 | C5 | C6 | O2 | S4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 4SU$^+$ | | | | |
| $Q_0$ | −0,06 | 0,44 | −0,07 | 0,21 | −0,16 | 0,23 | −0,28 | 0,19 |
| $Q_S$ | −0,06 | 0,44 | −0,18 | −0,28 | −0,01 | 0,06 | −0,27 | 0,80 |
| $Q_T$ | −0,03 | 0,45 | −0,15 | −0,13 | 0,21 | −0,04 | −0,25 | 0,47 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,03 | −0,03 | 0,02 | 0,10 | −0,19 | 0,23 | 0,12 | 0,26 |
| $q_0$ | 1,64 | 0,78 | 1,65 | 0,72 | 1,21 | 0,73 | 1,45 | 1,82 |
| $\rho$ | 0,22 | 0,01 | 0,10 | 0,38 | 0,40 | 0,45 | 0,03 | 0,41 |
| | | | | 4SU$^0$ | | | | |
| $Q_0$ | −0,10 | 0,45 | −0,10 | 0,26 | −0,13 | 0,11 | −0,38 | −0,43 |
| $Q_S$ | −0,10 | 0,45 | −0,14 | −0,10 | −0,06 | −0,07 | −0,38 | 0,08 |
| $Q_T$ | −0,09 | 0,46 | −0,15 | 0,01 | 0,02 | −0,12 | −0,37 | −0,08 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,15 | 0,45 | −0,16 | −0,22 | −0,09 | −0,07 | −0,38 | 0,29 |
| $q_0$ | 1,71 | 0,76 | 1,68 | 0,75 | 1,13 | 0,88 | 1,51 | 1,59 |
| $\rho$ | 0,15 | 0,01 | 0,08 | 0,30 | 0,33 | 0,50 | 0,01 | 0,63 |
| | | | | 4SU$_1^-$ | | | | |
| $Q_0$ | −0,10 | 0,45 | −0,37 | 0,33 | −0,11 | 0,04 | −0,54 | −0,77 |
| $Q_S$ | −0,17 | 0,43 | −0,38 | −0,03 | −0,13 | −0,21 | −0,53 | −0,04 |
| $Q_T$ | −0,05 | 0,47 | −0,45 | 0,24 | 0,04 | −0,21 | −0,51 | −0,60 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,16 | 0,43 | −0,41 | −0,06 | −0,07 | −0,20 | −0,54 | −0,07 |
| $q_0$ | 1,69 | 0,74 | 1,35 | 0,72 | 1,07 | 0,98 | 1,63 | 1,82 |
| $\rho$ | 0,23 | 0,02 | 0,11 | 0,10 | 0,62 | 0,67 | 0,03 | 0,22 |
| | | | | 4SU$_3^-$ | | | | |
| $Q_0$ | −0,45 | 0,46 | −0,10 | 0,13 | −0,24 | 0,16 | −0,57 | −0,42 |
| $Q_S$ | −0,40 | 0,44 | −0,19 | −0,24 | −0,06 | −0,03 | −0,56 | 0,01 |
| $Q_T$ | −0,41 | 0,47 | −0,17 | −0,21 | −0,03 | −0,08 | −0,55 | −0,03 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,52 | 0,46 | −0,17 | −0,37 | −0,21 | 0,05 | −0,56 | 0,31 |
| $q_0$ | 1,43 | 0,73 | 1,67 | 0,84 | 1,25 | 0,84 | 1,64 | 1,60 |
| $\rho$ | 0,25 | 0,02 | 0,11 | 0,37 | 0,24 | 0,30 | 0,02 | 0,69 |
| | | | | 4SU$^{2-}$ | | | | |
| $Q_0$ | −0,45 | 0,45 | −0,40 | 0,21 | −0,21 | 0,09 | −0,72 | −0,79 |
| $Q_S$ | −0,52 | 0,45 | −0,54 | −0,21 | −0,13 | −0,09 | −0,72 | −0,07 |
| $Q_T$ | −0,40 | 0,48 | −0,54 | 0,07 | 0,03 | −0,28 | −0,68 | −0,51 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,52 | 0,45 | −0,41 | −0,19 | −0,14 | −0,11 | −0,71 | −0,24 |
| $q_0$ | 1,39 | 0,74 | 1,33 | 0,79 | 1,20 | 0,94 | 1,75 | 1,86 |
| $\rho$ | 0,38 | 0,04 | 0,15 | 0,20 | 0,42 | 0,43 | 0,05 | 0,34 |

и $T_1$ изменения полного заряда с точностью как правило до третьего знака совпадают с изменением величин $q$.

Прежде, чем приступить к анализу приведенных данных, сделаем два замечания относительно влияния на полученные величины использованных нами параметров. Переход от параметров $\beta_S$ и $\gamma_S$, рекомендованных в [6], к полученным в настоящей работе для всех форм 4SU и 6SG (кроме тех, при расчете которых изменялась также и величина $D_S$) приводит к следующим результатам. В состояниях $S_0$ и $S_1$ качественная картина распределения зарядов и порядков связей остается практически неизменной. Как и для соединений, приведенных в табл. 1, для рассматриваемых молекул в некоторых случаях происходит небольшое уменьшение (по

*Таблица 5*

**Значения порядка связей 4SU в состоянии $S_0$ и их изменения в состояниях $S_1$ и $T_1$ и нижнем $n\pi^*$**

| Величина | 1—2 | 1—6 | 2—3 | 2—2′ | 3—4 | 4—5 | 4—4′ | 5—6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $4SU^+$ | | | | |
| $P_0$ | 0,37 | 0,55 | 0,36 | 0,82 | 0,55 | 0,56 | 0,47 | 0,72 |
| $\Delta P_S$ | −0,01 | −0,07 | 0,00 | 0,00 | −0,24 | −0,05 | −0,24 | −0,05 |
| $\Delta P_T$ | −0,02 | −0,08 | −0,01 | −0,01 | −0,17 | −0,04 | −0,10 | −0,23 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,18 | −0,02 | −0,06 | −0,32 | 0,00 | −0,07 | −0,06 | 0,02 |
| | | | | $4SU^0$ | | | | |
| $P_0$ | 0,39 | 0,44 | 0,40 | 0,78 | 0,47 | 0,43 | 0,70 | 0,83 |
| $\Delta P_S$ | 0,00 | −0,06 | 0,00 | 0,00 | −0,14 | 0,14 | −0,45 | −0,14 |
| $\Delta P_T$ | −0,01 | −0,05 | 0,00 | 0,00 | −0,12 | 0,15 | −0,28 | −0,35 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,01 | −0,10 | 0,01 | 0,00 | −0,20 | 0,03 | −0,31 | −0,02 |
| | | | | $4SU_1^-$ | | | | |
| $P_0$ | 0,42 | 0,44 | 0,49 | 0,68 | 0,67 | 0,43 | 0,47 | 0,84 |
| $\Delta P_S$ | −0,03 | −0,14 | 0,02 | 0,00 | −0,21 | 0,12 | −0,21 | −0,11 |
| $\Delta P_T$ | −0,06 | −0,03 | −0,01 | 0,02 | −0,08 | 0,09 | −0,03 | −0,61 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,03 | −0,14 | 0,05 | −0,01 | −0,25 | 0,10 | −0,17 | −0,08 |
| | | | | $4SU_3^-$ | | | | |
| $P_0$ | 0,49 | 0,62 | 0,43 | 0,67 | 0,45 | 0,52 | 0,67 | 0,71 |
| $\Delta P_S$ | 0,01 | −0,08 | −0,03 | 0,00 | −0,18 | 0,05 | −0,34 | −0,08 |
| $\Delta P_T$ | −0,01 | −0,11 | −0,01 | 0,01 | −0,16 | 0,04 | −0,29 | −0,11 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | 0,01 | −0,09 | −0,01 | 0,00 | −0,22 | −0,10 | −0,31 | 0,05 |
| | | | | $4SU^{2-}$ | | | | |
| $P_0$ | 0,52 | 0,63 | 0,53 | 0,56 | 0,66 | 0,54 | 0,40 | 0,72 |
| $\Delta P_S$ | −0,02 | −0,15 | 0,02 | 0,00 | −0,28 | −0,01 | −0,15 | −0,02 |
| $\Delta P_T$ | −0,06 | −0,18 | −0,02 | 0,04 | −0,15 | −0,01 | 0,01 | −0,27 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,01 | −0,16 | 0,01 | 0,00 | −0,28 | 0,00 | −0,15 | −0,01 |

абсолютной величине) полного и π-электронного зарядов на атоме серы. В $S_1$ несколько возрастает отток π-электронного заряда (на ~0,1÷0,25 ед. электронного заряда) с атома серы на пиримидиновый или пуриновый цикл. Качественная картина электронного строения обсуждаемых соединений в состояниях $T_1$ и $n\pi^*$ также, как правило, мало зависит от перехода к оптимизированным значениям $\beta_S$ и $\gamma_S$. Однако при старых параметрах [6] у $4SU^+$ и $4SU^0$ наиболее фотореакционноспособными были молекулярные фрагменты C4—S4 (у первого) и C5—C6 (у второго), при использовании же новых параметров потенциальная фотореакционная способность обоих фрагментов предсказывается практически одинаковой. Наконец, у $4SU^+$ в $n\pi^*$-состоянии при старых параметрах донорами σ-электронов были атомы S4 и O2, а при новых — практически только атом O2.

Для $4SU_3^-$, $4SU^{2-}$ и $6SG^{2-}$ использование нового значения $D_S$ в состоянии $S_0$ приводит только к некоторому перераспределению суммарного заряда в молекулярных фрагментах C4—S4 и C6—S6. Суммарный отрицательный заряд этих фрагментов уменьшается на ~0,1 ед. электронного заряда. При этом происходит понижение отрицательного заряда на атоме серы и положительного на атоме углерода. В возбужденных состоя-

**Значения полных зарядов ($Q$) на атомах 6SG в состояниях $S_0$, $S_1$, $T_1$ и нижнем $n\pi$ *, величины $\pi$-электронных зарядов в $S_0$ и плотность неспаренных электронов ($\rho$) в состоянии $T_1$**

| Величина | N1 | C2 | N3 | C4 | C5 | C6 | N7 | C8 | N9 | S6 | N2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 6SG$^+$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,03 | 0,37 | −0,33 | 0,18 | −0,10 | 0,22 | 0,09 | 0,17 | 0,05 | −0,32 | −0,15 |
| $Q_S$ | −0,05 | 0,37 | −0,30 | 0,13 | −0,04 | −0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,04 | 0,13 | −0,14 |
| $Q_T$ | −0,05 | 0,38 | −0,32 | 0,13 | −0,04 | −0,10 | 0,03 | 0,10 | 0,05 | 0,12 | −0,14 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,08 | 0,37 | −0,38 | 0,11 | −0,07 | −0,23 | 0,05 | 0,09 | 0,05 | 0,38 | −0,14 |
| $q_0$ | 1,65 | 0,77 | 1,44 | 0,93 | 1,14 | 0,81 | 1,54 | 0,87 | 1,56 | 1,52 | 1,79 |
| $\rho$ | 0,13 | 0,01 | 0,11 | 0,13 | 0,09 | 0,45 | 0,06 | 0,17 | 0,01 | 0,86 | 0,00 |
| | | | | | 6SG$_9^0$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,04 | 0,32 | −0,34 | 0,13 | −0,04 | 0,27 | −0,22 | 0,11 | −0,01 | −0,49 | −0,19 |
| $Q_S$ | −0,09 | 0,33 | −0,32 | 0,06 | 0,06 | −0,20 | −0,27 | 0,12 | −0,01 | 0,00 | −0,18 |
| $Q_T$ | −0,08 | 0,34 | −0,34 | 0,06 | 0,05 | −0,20 | −0,26 | 0,13 | −0,02 | −0,01 | −0,18 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,10 | 0,32 | −0,38 | 0,04 | −0,01 | −0,27 | −0,25 | 0,08 | −0,01 | 0,26 | −0,19 |
| $q_0$ | 1,65 | 0,83 | 1,40 | 0,96 | 1,09 | 0,75 | 1,26 | 0,96 | 1,62 | 1,65 | 1,84 |
| $\rho$ | 0,12 | 0,02 | 0,11 | 0,19 | 0,10 | 0,51 | 0,05 | 0,09 | 0,01 | 0,81 | 0,01 |
| | | | | | 6SG$_7^0$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,03 | 0,31 | −0,31 | 0,20 | −0,10 | 0,26 | 0,00 | 0,16 | −0,29 | −0,55 | −0,19 |
| $Q_S$ | −0,10 | 0,31 | −0,28 | 0,12 | 0,02 | −0,18 | −0,02 | 0,12 | −0,29 | −0,05 | −0,18 |
| $Q_T$ | −0,09 | 0,33 | −0,29 | 0,12 | 0,04 | −0,17 | −0,01 | 0,12 | −0,29 | −0,11 | −0,18 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,10 | 0,31 | −0,35 | 0,10 | −0,07 | −0,26 | −0,01 | 0,10 | −0,29 | 0,23 | −0,19 |
| $q_0$ | 1,64 | 0,84 | 1,37 | 0,91 | 1,12 | 0,77 | 1,62 | 0,89 | 1,31 | 1,70 | 1,84 |
| $\rho$ | 0,12 | 0,03 | 0,12 | 0,22 | 0,15 | 0,44 | 0,06 | 0,16 | 0,00 | 0,70 | 0,01 |
| | | | | | 6SG$_9^-$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,36 | 0,33 | −0,41 | 0,12 | −0,03 | 0,35 | −0,24 | 0,05 | −0,06 | −0,80 | −0,22 |
| $Q_S$ | −0,37 | 0,28 | −0,44 | 0,10 | 0,03 | −0,11 | −0,31 | −0,03 | −0,06 | −0,12 | −0,23 |
| $Q_T$ | −0,35 | 0,26 | −0,38 | 0,15 | 0,07 | 0,00 | −0,30 | −0,02 | −0,06 | −0,43 | −0,22 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,41 | 0,30 | −0,49 | 0,07 | 0,00 | −0,17 | −0,29 | −0,02 | −0,05 | 0,02 | −0,22 |
| $q_0$ | 1,35 | 0,83 | 1,42 | 0,97 | 1,07 | 0,71 | 1,24 | 1,02 | 1,66 | 1,85 | 1,87 |
| $\rho$ | 0,11 | 0,10 | 0,22 | 0,09 | 0,11 | 0,39 | 0,17 | 0,29 | 0,04 | 0,47 | 0,03 |
| | | | | | 6SG$_7^-$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,34 | 0,31 | −0,37 | 0,17 | −0,08 | 0,32 | −0,02 | 0,11 | −0,35 | −0,84 | −0,23 |
| $Q_S$ | −0,42 | 0,30 | −0,40 | 0,12 | 0,01 | −0,08 | −0,05 | −0,02 | −0,36 | −0,19 | −0,22 |
| $Q_T$ | −0,38 | 0,31 | −0,34 | 0,11 | 0,06 | 0,01 | −0,03 | −0,02 | −0,34 | −0,49 | −0,21 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,42 | 0,30 | −0,45 | 0,09 | −0,03 | −0,15 | −0,05 | 0,00 | −0,34 | −0,04 | −0,22 |
| $q_0$ | 1,34 | 0,85 | 1,38 | 0,95 | 1,08 | 0,75 | 1,63 | 0,95 | 1,32 | 1,88 | 1,87 |
| $\rho$ | 0,16 | 0,07 | 0,28 | 0,14 | 0,16 | 0,40 | 0,09 | 0,20 | 0,04 | 0,44 | 0,02 |
| | | | | | 6SG$_1^-$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,04 | 0,23 | −0,31 | 0,13 | −0,03 | 0,28 | −0,33 | 0,13 | −0,39 | −0,70 | −0,23 |
| $Q_S$ | −0,13 | 0,25 | −0,29 | 0,11 | 0,09 | −0,19 | −0,33 | 0,18 | −0,39 | −0,35 | −0,21 |
| $Q_T$ | −0,12 | 0,31 | −0,32 | 0,13 | 0,09 | −0,14 | −0,29 | 0,19 | −0,39 | −0,53 | −0,19 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,12 | 0,23 | −0,33 | 0,03 | −0,02 | −0,27 | −0,34 | 0,09 | −0,39 | 0,09 | −0,22 |
| $q_0$ | 1,65 | 0,93 | 1,33 | 0,96 | 1,06 | 0,76 | 1,33 | 0,94 | 1,37 | 1,80 | 1,88 |
| $\rho$ | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,32 | 0,14 | 0,48 | 0,19 | 0,23 | 0,01 | 0,34 | 0,03 |
| | | | | | 6SG$^{2-}$ | | | | | | |
| $Q_0$ | −0,43 | 0,26 | −0,42 | 0,14 | −0,03 | 0,22 | −0,40 | 0,07 | −0,47 | −0,74 | −0,25 |
| $Q_S$ | −0,47 | 0,23 | −0,47 | 0,09 | 0,02 | −0,26 | −0,43 | 0,03 | −0,47 | −0,07 | −0,26 |
| $Q_T$ | −0,44 | 0,22 | −0,45 | 0,11 | 0,05 | −0,21 | −0,41 | 0,04 | −0,46 | −0,27 | −0,25 |
| $Q_{n\pi}$ | −0,50 | 0,24 | −0,49 | 0,06 | −0,01 | −0,30 | −0,42 | 0,01 | −0,46 | 0,07 | −0,25 |
| $q_0$ | 1,40 | 0,91 | 1,39 | 0,97 | 1,04 | 0,78 | 1,36 | 1,01 | 1,41 | 1,83 | 1,91 |
| $\rho$ | 0,10 | 0,09 | 0,22 | 0,15 | 0,11 | 0,45 | 0,07 | 0,15 | 0,02 | 0,62 | 0,02 |

*Таблица 7*

**Значения порядков связей 6SG в состоянии $S_0$ и их изменения в состояниях $S_1$ и $T_1$ и нижнем $n\pi^*$**

| Величина | 1—2 | 1—6 | 2—3 | 2—2′ | 3—4 | 4—5 | 4—9 | 5—6 | 5—7 | 6—6′ | 7—8 | 8—9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 6SG$^+$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,48 | 0,45 | 0,63 | 0,51 | 0,48 | 0,67 | 0,45 | 0,43 | 0,42 | 0,73 | 0,66 | 0,61 |
| $\Delta P_S$ | 0,00 | −0,10 | −0,01 | 0,00 | −0,01 | −0,10 | 0,02 | 0,14 | −0,04 | −0,43 | −0,12 | −0,04 |
| $\Delta P_T$ | 0,01 | −0,11 | −0,02 | 0,00 | −0,02 | −0,08 | 0,01 | 0,11 | −0,02 | −0,48 | −0,09 | −0,02 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | 0,00 | −0,19 | 0,00 | 0,00 | −0,06 | −0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | −0,32 | −0,06 | −0,01 |
| | | | | | | 6SG$_9^0$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,47 | 0,43 | 0,69 | 0,44 | 0,45 | 0,63 | 0,48 | 0,47 | 0,48 | 0,64 | 0,77 | 0,51 |
| $\Delta P_S$ | 0,00 | −0,19 | −0,02 | 0,01 | −0,01 | −0,08 | −0,01 | 0,04 | 0,00 | −0,38 | −0,04 | 0,00 |
| $\Delta P_T$ | 0,02 | −0,17 | −0,03 | 0,01 | −0,02 | −0,08 | −0,02 | 0,03 | 0,02 | −0,38 | −0,05 | 0,01 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,01 | −0,22 | 0,00 | 0,00 | −0,06 | 0,02 | −0,02 | −0,05 | 0,01 | −0,30 | −0,03 | 0,01 |
| | | | | | | 6SG$_7^0$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,47 | 0,48 | 0,70 | 0,43 | 0,46 | 0,61 | 0,51 | 0,51 | 0,40 | 0,59 | 0,57 | 0,73 |
| $\Delta P_S$ | −0,01 | −0,20 | −0,02 | 0,01 | −0,02 | −0,08 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | −0,29 | −0,07 | −0,01 |
| $\Delta P_T$ | 0,01 | −0,19 | −0,03 | 0,02 | −0,02 | −0,11 | 0,00 | 0,01 | 0,05 | −0,26 | −0,10 | 0,00 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,02 | −0,22 | 0,01 | 0,00 | −0,07 | 0,03 | 0,00 | −0,07 | 0,01 | −0,28 | −0,03 | 0,00 |

*Таблица 7* (окончани

| Величина | 1—2 | 1—6 | 2—3 | 2—2′ | 3—4 | 4—5 | 4—9 | 5—6 | 5—7 | 6—6′ | 7—8 | 8—9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $6SG_9^-$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,58 | 0,63 | 0,63 | 0,39 | 0,50 | 0,63 | 0,44 | 0,48 | 0,48 | 0,42 | 0,78 | 0,49 |
| $\Delta P_S$ | 0,06 | −0,18 | −0,08 | −0,02 | −0,03 | −0,02 | 0,01 | −0,06 | 0,03 | −0,17 | −0,10 | −0,03 |
| $\Delta P_T$ | 0,07 | −0,16 | −0,13 | −0,02 | 0,02 | −0,06 | −0,02 | −0,08 | 0,07 | −0,05 | −0,21 | −0,02 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | 0,05 | −0,22 | −0,05 | −0,01 | −0,07 | 0,02 | 0,01 | −0,05 | 0,02 | −0,19 | −0,07 | −0,01 |
| | | | | | | $6SG_7^-$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,57 | 0,64 | 0,65 | 0,38 | 0,50 | 0,62 | 0,48 | 0,51 | 0,41 | 0,38 | 0,55 | 0,74 |
| $\Delta P_S$ | 0,05 | −0,23 | −0,06 | 0,00 | −0,05 | −0,05 | 0,03 | −0,01 | 0,03 | −0,10 | −0,10 | −0,06 |
| $\Delta P_T$ | 0,08 | −0,23 | −0,13 | 0,01 | −0,04 | −0,09 | 0,02 | −0,06 | 0,06 | 0,01 | −0,13 | −0,04 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | 0,04 | −0,25 | −0,03 | −0,01 | −0,09 | 0,01 | 0,03 | −0,02 | 0,01 | −0,16 | −0,06 | −0,04 |
| | | | | | | $6SG_1^-$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,45 | 0,48 | 0,73 | 0,35 | 0,46 | 0,52 | 0,58 | 0,56 | 0,50 | 0,50 | 0,70 | 0,63 |
| $\Delta P_S$ | −0,03 | −0,23 | −0,04 | 0,02 | 0,02 | −0,10 | −0,05 | −0,08 | 0,09 | −0,14 | −0,11 | 0,01 |
| $\Delta P_T$ | 0,01 | −0,20 | −0,05 | 0,05 | −0,01 | −0,13 | −0,06 | −0,09 | 0,12 | −0,11 | −0,21 | 0,05 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | −0,03 | −0,23 | 0,01 | 0,00 | −0,06 | 0,05 | −0,02 | −0,12 | 0,03 | −0,23 | −0,04 | 0,02 |
| | | | | | | $6SG^{2-}$ | | | | | | |
| $P_0$ | 0,58 | 0,60 | 0,67 | 0,32 | 0,47 | 0,58 | 0,53 | 0,52 | 0,50 | 0,45 | 0,69 | 0,63 |
| $\Delta P_S$ | 0,06 | −0,19 | −0,07 | −0,01 | −0,05 | −0,01 | 0,01 | −0,09 | 0,04 | −0,21 | −0,07 | −0,01 |
| $\Delta P_T$ | 0,08 | −0,18 | −0,14 | 0,00 | −0,03 | −0,04 | −0,01 | −0,12 | 0,07 | −0,11 | −0,10 | 0,01 |
| $\Delta P_{n\pi}$ | 0,04 | −0,23 | −0,04 | −0,01 | −0,08 | 0,04 | 0,01 | −0,10 | 0,02 | −0,21 | −0,05 | −0,01 |

между теорией и экспериментом для одной группы молекулярных характеристик отнюдь не означает, что такое же соответствие будет и для других групп. Поэтому в качестве критериев надежности теории необходимо привлекать не только достоверные, но и разноплановые экспериментальные данные [16, 22].

**Список литературы**


1. *Thomas G., Favre A.* // Compt. Rend. Acad. Sci. 1977. V. D284. P. 2569.
2. *Lozzio C. B., Wigler P. W.* // J. Cell Physiol. 1971. V. 78. P. 25.
3. *Shalitin N., Feitelson J.* // Biochem. 1977. V. 15. P. 2092.
4. *Holler E., Baltzinger M., Favre A.* // Ibid. 1981. V. 20. P. 1139.
5. *Преображенская М. Н., Мельник С. Я.* // Итоги науки и техники. Сер. Биоорганическая химия. Т. 1. М.: ВИНИТИ, 1984. 244 с.
6. *Rubin Yu. V., Savin F. A., Blagoi Yu. P.* // Stud. Biophys. 1988. B. 123. S. 205.
7. *Рубин Ю. В., Савин Ф. А., Лейбина Е. А., Благой Ю. П.* // Люминесцентный анализ в медико-биологических исследованиях. Рига: РМИ. 1989. С. 135.
8. *Del Bene J., Jaffé H. H.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1807.
9. *Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А.* Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. 192 с.
10. *Морозов Ю. В., Боковой В. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 662.
11. *Бородавкин А. В., Будовский Э. И., Морозов Ю. В. и др.* // Итоги науки и техники. Сер. Молекулярная биология. Т. 14. М.: ВИНИТИ. 1977. 227 с.
12. *Siano D. B., Metzler D. E.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 1856.
13. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика, нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974.
14. *Spencer M.* // Acta crystallogr. 1959. V. 12. P. 50.
15. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions/Ed. by A. D. Mitchell, L. C. Cress. Special publication № 11. L.: The Chemical Society, Burlington House W. 1. 1958. P. M131.
16. *Морозов Ю. В., Чехов В. О.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1.
17. *Borodavkin A. V., Dolin Yu. S., Morozov Yu. V., Savin F. A.* // Mol. Photochem. 1979. V. 9. P. 403.
18. *Pfister-Guillonzo G., Gonbeau D., Deschamps J.* // J. Mol. Struct. 1972. V. 14. P. 81.
19. *Бажулина Н. П., Боковой В. А., Карклит Л. В. и др.* // Люминесцентный анализ в медико-биологических исследованиях. Рига: РМИ, 1989. С. 110.
20. *Psoda A., Kazimierczuk Z., Shugar D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6832.
21. *Ochiai H., Shibata H.* // J. Agr. Chem. Soc. (Japan). 1974. V. 48. P. 643.
22. *Бажулина Н. П., Боковой В. А., Карклит Л. В., Морозов Ю. В.* // Биофизика. 1989. Т. 34. С. 150.
23. *Santry D. P., Segal G. A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 158.
24. *Бажулина Н. П., Морозов Ю. В., Савин Ф. А. и др.* // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. С. 49.



Академия наук СССР
Институт молекулярной биологии
им. В. А. Энгельгардта
Москва



Поступила в редакцию
6.II.1990

ниях наиболее существенно отметить появление значительного переноса π-электронного заряда с атома серы на гетероцикл.

Перейдем теперь к рассмотрению особенностей электронного строения 4SU и 6SG и их сопоставлению с таковыми у урацила (Ura) и гуанина (Gua). В основном состоянии распределение зарядов и порядков связей у соответствующих форм 4SU и Ura, а также 6SG и Gua качественно аналогично. Единственным исключением является положительно заряженный атом S4 у $4SU^+$ в отличие от практически электронейтрального O4 у $Ura^+$ [11]. Отрицательно и положительно заряженные атомы 4SU и 6SG могут быть благоприятными местами для атаки соответственно электро- и нуклеофильными агентами. При этом вероятность образования продукта в результате атаки электрофильным реагентом должна быть тем выше, чем меньше величина $Z_\sigma = Q + q$ [24].

У всех форм Ura основным фотореакционноспособным центром в состоянии $S_1$ является молекулярный фрагмент C5—C6 [11]. От ионного и таутомерного состояния зависит лишь степень этой фотореакционной способности. Для 4SU, независимо от его ионной или таутомерной форм, перенос π-электронного заряда с атома S4 на пиримидиновый цикл составляет в среднем 0,55 ед. электронного заряда. Поэтому можно полагать, что фотореакционная способность всех форм 4SU будет определяться, главным образом, молекулярным фрагментом C4—S4. Следует также отметить, что у $4SU^0$, в отличие от $Ura^0$ [11], в состоянии $S_1$ нет заметного оттока π-электронного заряда от атома N1.

В состоянии $T_1$, по сравнению с $S_1$, перенос π-электронного заряда с S4 на гетероцикл заметно уменьшается. Это должно, по-видимому, приводить к относительному понижению фотореакционной способности молекулярного фрагмента C4—S4. В то же время реакционная способность фрагментов C5—C6, особенно у $4SU_1^-$ и $4SU^{2-}$ существенно повышается. Следует также заметить, что у соответствующих форм 4SU и Ura в состояниях $S_1$ и $T_1$ характер изменения зарядов на атомах C5 и C6 качественно аналогичен.

У $4SU^+$, как и для $Ura^+$, в $n\pi^*$-состоянии возбуждение локализовано преимущественно на молекулярном фрагменте C2—O2. Для других же форм 4SU, в отличие от соответствующих форм Ura, возбуждение всегда локализовано на фрагменте C4—S4.

Для всех ионных и таутомерных форм 6SG основным фотореакционноспособным центром является молекулярный фрагмент C6—S6. В то же время у Gua возбуждение локализуется преимущественно на фрагментах C2—N3 и N7—C8 [11]. В $n\pi^*$-состоянии для всех форм Gua возбуждение сконцентрировано на C6—O6, а для 6SG — на C6—S6. При этом донорами σ-электронов являются атомы O6 и S6.

Таким образом, независимо от того, интересуют ли исследователя только спектральные свойства молекул или же индексы их электронного строения, необходимо проводить полный и взаимосвязанный анализ полученных в результате квантово-химических расчетов и тех и других молекулярных характеристик. Только в этом случае возможно обнаружить и исключить из дальнейшего рассмотрения «фиктивные» электронные переходы. Именно при таком подходе (при наличии заметных расхождений между теорией и экспериментом) возможна постановка вопроса о выборе квантово-химических параметров и т. д. Наконец, следует подчеркнуть, что судить о надежности и достоверности результатов квантово-химических расчетов можно лишь на основании их сопоставления с соответствующим экспериментом. При этом наличие хорошего согласия

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.11

© 1991 г.

*Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н.*

# ТЕРМОХИМИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ФТОРИДОВ ХРОМА И ИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения исследованы газофазные равновесия с участием ди-, три- и тетрафторидов хрома, а также отрицательных ионов $CrF_n^-$ ($n$=1÷5). Рассчитаны значения энергий разрыва связи (в кДж/моль): $D_0^0(CrF_4-F^-)=411\pm40$, $D_0^0(CrF_3-F^-)=387\pm15$, $D_0^0(CrF_2-F^-)=361\pm16$, $D_0^0(CrF-F^-)=343\pm30$, $D_0^0(Cr-F^-)=370\pm38$, а также величины сродства к электрону (эВ) для CrF (1,76±0,40), $CrF_2$ (1,80±0,29), $CrF_3$ (2,80±0,19), $CrF_4$ (3,60±0,28), $CrF_5$ (6,1±0,4).

Для переходных металлов, т. е. элементов с незавершенной $d$-оболочкой, характерна способность образовывать бинарные соединения с неметаллами, проявляя широкий спектр степеней окисления, так называемые переменновалентные ряды. В последние два десятилетия наблюдается устойчивый интерес исследователей к изучению различных физико-химических свойств соединений, составляющих такие переменновалентные ряды. Широко известны работы в этой области Д. Хилденбранда, который, используя эффузионный метод Кнудсена в сочетании с напуском газа в ячейку и масс-спектральной регистрацией продуктов испарения, исследовал системы U—Hal (Hal=F, Cl, Br) [1—4], W—F [5], Mo—F [6], Ta—F [7]. В работе Эйлерта [8] получены термохимические характеристики для фторидов марганца $MnF_n$ ($n$=2, 3, 4). Л. Н. Горохов с сотр. наряду с изучением нейтральных частиц в системе U—F [9, 10] определил также термохимические характеристики отрицательных ионов $UF_n^-$ ($n$=4÷6) [11] и ассоциатов $U_2F_n^-$ ($n$=8÷12) [12]. В наших публикациях [13—15], посвященных изучению фторидов ванадия, приводятся значения энергий разрыва связи, сродства к электрону для три-, тетра- и пентафторидов ванадия.

В литературе отмечается, что исследование энергетики последовательного разрыва связей металл — неметалл в переменновалентных рядах способствует решению важнейших вопросов теории химической связи, приближает нас к пониманию процессов взаимодействия неметаллов с металлическими поверхностями. Среди элементов первого переходного ряда, пожалуй, только для хрома установлено существование бинарных фторидов во всем диапазоне степеней окисления от +1 до +6. Самыми устойчивыми из фторидов хрома являются ди- и трифторид. Их свойства изучены наиболее подробно.

Энтальпия образования кристаллического дифторида хрома получена в ряде работ методом ЭДС [16—18] и считается надежно установленной. Определению энтальпии образования трифторида хрома посвящены работы, выполненные как методом ЭДС [19], так и методом калориметрии

растворения [20]. Энтальпии образования газообразных $CrF_2$ и $CrF_3$ получены в результате исследования их сублимаций масс-спектральным методом [21, 22]. В выполненной позже работе И. П. Малкеровой [23] надежность полученных в [21, 22] значений подвергается сомнению и рекомендованы величины $\Delta_f H^\circ$ для $CrF_2$ и $CrF_3$, рассчитанные из собственных экспериментальных данных авторов [23].

О тетрафториде хрома и его свойствах известно очень мало. Впервые синтез этого соединения описан Вартенбергом в 1941 г. [24]. Им же калориметрическим методом определена энтальпия образования кристаллического тетрафторида хрома [20]. Термодинамические свойства газообразного $CrF_4$ не изучались. Пентафторид хрома — легколетучее вещество, которое при 100° С переходит в жидкость. В работе [25] приводятся данные об энтальпии образования $CrF_5$. Имеются сведения о существовании молекулы $CrF_6$ при высоком давлении фтора (200 атм) [26]. Получены ИК-спектры $CrF_6$ при температуре кипения жидкого азота, молекуле $CrF_6$ приписана группа симметрии $O_h$ [27].

Монофторид хрома обнаружен только в газовой фазе и в твердом состоянии не выделен. CrF был зарегистрирован на масс-спектральной установке при испарении системы $CrF_2 - Cr$ [22]. Исследование газофазовых равновесий позволило рассчитать энтальпию образования CrF. Позднее энтальпия образования CrF была определена и в работе [23], результаты существенно отличались от полученных в [22]. Авторы [28] получили монофторид хрома при нагревании смеси ($CaF_2 - Cr$) до 1300—2500° С, что позволило им впервые зарегистрировать электронный спектр CrF и рассчитать его термодинамические функции.

Отрицательные ионы в паре над трифторидом хрома впервые обнаружены в работе [29], определены энтальпии образования $CrF_5^-$, $CrF_4^-$ и $CrF_3^-$, а также величина $D_0^\circ(CrF_3 - F^-)$.

Настоящая работа завершает наши исследования термодинамических свойств газообразных фторидов хрома и их отрицательных ионов. В результате совместного исследования ионно-молекулярных, ионно-ионных и молекулярно-молекулярных равновесий с участием фторидов хрома, железа, скандия, ванадия и урана и их отрицательных ионов, получены энергии связи в молекулах $CrF_4$ и $CrF_3$, определены энтальпии образования отрицательных ионов, а также рассчитаны значения сродства к электрону и к фтор-аниону для ряда от CrF до $CrF_5$. Кроме того, проведено согласование вновь полученных данных для фторидов хрома с совокупностью термохимических величин, определенных ранее для фторидов металлов I переходного ряда, а также фторидов урана и алюминия.

## Экспериментальная часть

Измерение констант равновесия проводилось на масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для термодинамических исследований при высоких температурах. Устройство и принцип работы комбинированного ионного источника, который был использован в настоящей работе, подробно описаны в [30]. Характерной особенностью его является то, что измерение отношений парциальных давлений как нейтральных компонентов пара, так и отрицательных ионов, можно проводить последовательно в ходе одного эксперимента. При этом в первом случае комбинированный ионный источник работает в режиме электронного удара, во втором — в режиме вытягивания термических ионов из ячейки. Переключения с одного режима на другой осуществляются довольно быстро (3—5 мин), что

*Таблица 1*

| № | Система | Материал ячейки | $T$, К | Равновесие |
|---|---|---|---|---|
| I | $CrF_2 - ScF_3$ (50 : 50) | Ni | 1185–1223 | $CrF_3+ScF_4^-=CrF_4^-+ScF_3$ (1)<br>$CrF_2+CrF_4^-=CrF_3+CrF_3^-$ (2) |
| II | $CrF_3 - UF_4$ (50 : 50) | Pt | 969–1117 | $CrF_3+UF_5^-=CrF_4^-+UF_4$ (3) |
| IIa | (80 : 20) | Pt | 1003–1159 | $CrF_4^-+UF_5^-=CrF_3^-+UF_6^-$ (4) |
| III | $CrF_3 - Cr - ScF_3$ (45 : 50 : 5) | Ni | 1150–1316 | (1), (2) и $CrF_2^-+CrF_4^-=2CrF_3^-$ (5) |
| IV | $CrF_2$ | | 1174–1210 | (2) |
| V | $CrF_3 - UF_4$ (50 : 50) | Pt | 1126–1147 | (5) и $UF_4+UF_6^-=UF_5+UF_5^-$ (6) |
| VI | $CrF_3 - VF_3$ (95 : 5) | Pt | 1079–1137 | $CrF_3^-+CrF_5^-=2CrF_4^-$ (7) |
| VII | $Cr - CrF_3$ (50 : 50) | Ni | 1237–1350 | $CrF_4^-+FeF_3^-=CrF_3^-+FeF_4^-$ (8)<br>(5) и $CrF^-+CrF_3^-=2CrF_2^-$ (9) |
| VIII | $Cr - VF_3$ (50 : 50) | Ni | 1170–1243 | (2) и $VF_3+CrF_3^-=VF_4^-+CrF_2$ (10) |
| IX | $Cr - VF_3$ (избыток Cr) | Ni | 1072–1300<br>1179–1234<br>1217–1306<br>1286–1306 | (10)<br>(2)<br>(5)<br>(9) |
| X | $CrF_3 - FeF_3$ (80 : 20) | Pt | 918–1134 | $CrF_4+FeF_3^-=CrF_4^-+FeF_3$ (11)<br>$FeF_3+FeF_3^-=FeF_2+FeF_4^-$ (12)<br>(8) и $FeF_3+CrF_3=CrF_4+FeF_2$ (13) |

существенно повышает надежность измеряемых констант ионно-молекулярных равновесий. Именно применение комбинированного ионного источника позволило существенно уточнить величину $D_0°(FeF_2 - F^-)$ и получить $D_0°(FeF_2 - F)$ и другие термодинамические характеристики газообразных фторидов железа [31].

Изученные равновесия и условия проведения эксперимента (состав исследуемой системы, материал ячейки, температурный интервал) приводятся в табл. 1. Нами использовались препараты $ScF_3$, $UF_4$, Cr, Mo марки «х. ч.». Синтез трифторидов хрома и ванадия [32], а также рентгенофазовый анализ препаратов проводился на кафедре неорганической химии МГУ под руководством Ю. М. Коренева. Смеси тщательно перетирались с последующим отжигом в течение 2—3 ч при температурах на 100—150 К ниже температур опыта. Измерение температуры производилось Pt — PtRh-термопарой, регулирование температуры — терморегулятором ВРТ-2.

Всего исследовано 13 равновесий. Равновесия (4) — (9) — ионно-ионные, и константа равновесия представляет собой произведение отношений парциальных давлений отрицательных ионов и рассчитывается по формуле:

$$K_p = \frac{p_{A^-}p_{BF^-}}{p_{AF^-}p_{B^-}} = \frac{I_{A^-}I_{BF^-}}{I_{AF^-}I_{B^-}}\left(\frac{M_{A^-}M_{BF^-}}{M_{AF^-}M_{B^-}}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma_{A^-}\gamma_{BF^-}}{\gamma_{AF^-}\gamma_{B^-}}\right)^{-1},$$

где $I$ — значения интенсивностей ионных токов, $M$ — молекулярные массы ионов, $\gamma$ — коэффициент умножения электронного умножителя. В каждом эксперименте зависимость $\gamma$ от массы иона устанавливалась отдельно путем последовательного измерения на умножителе и электрометре достаточно интенсивных сигналов.

При исследовании молекулярно-молекулярного равновесия (13) парциальные давления молекул измерялись в режиме электронного удара. При этом соотношение, связывающее константу равновесия с измеряемыми токами, имеет вид:

$$K_p = \frac{p_{FeF_2} p_{CrF_4}}{p_{FeF_2} p_{CrF_2}} = \frac{I_{FeF_2^+,FeF_2} I_{CrF_4^+,CrF_4}}{I_{FeF_3^+,FeF_3} I_{CrF_2^+,CrF_3^+}} \frac{\Sigma_{FeF_2}\Sigma_{CrF_4}}{\Sigma_{FeF_3}\Sigma_{CrF_3}} \frac{\sigma_{FeF_3}\sigma_{CrF_3}}{\sigma_{FeF_2}\sigma_{CrF_4}}$$

где $\Sigma$ — суммы индивидуальных масс-спектров, нормированные на молекулярный ион; $\sigma$ — полные сечения ионизации молекул электронным ударом; $I$ — ионный ток, образованный из соответствующей молекулы. Полные сечения ионизации, согласно общепринятому подходу, рассчитывались по аддитивной схеме [33] с использованием атомных сечений ионизации из таблиц Манна [34].

Расшифровка линий масс-спектра основана на использовании индивидуальных масс-спектров $FeF_3$ и фторидов хрома, полученных в настоящей работе (см. табл. 2).

Исследовались также равновесия третьего типа — ионно-молекулярные ((1)—(3), (10)—(12)). Константа равновесия в этом случае представляет собой произведение отношений давлений нейтральных компонентов и отрицательных ионов. Соответственно измерения проводились путем чередования двух описанных выше режимов работы комбинированного ионного источника. Выражение для константы равновесия в этом случае выглядит следующим образом:

$$K_p = \frac{p_A p_{BF^-}}{p_B p_{AF^-}} = \frac{I_{A^+,A}\Sigma_A\sigma_B}{I_{B^+,B}\Sigma_B\sigma_A} \cdot \frac{I_{BF^-}}{I_{AF^-}} \cdot \left(\frac{\gamma_{BF^-}}{\gamma_{AF^-}}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{M_{BF^-}}{M_{AF^-}}\right)^{1/2}$$

## Обсуждение результатов

*Энтальпии реакций* (1)—(13). Обработка экспериментальных данных проводилась по III закону термодинамики с использованием известного соотношения:

$$\Delta_r H_0^\circ = -RT \ln K_p - T\Delta[-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T].$$

Необходимые для расчета термодинамические функции были взяты из следующих источников: $CrF_2$, $CrF_3$, $CrF_4$ — [35]; $VF_3$, $VF_4^-$, $VF_5^-$, $CrF_3^-$, $CrF_4^-$, $CrF_5^-$ — [36]; $ScF_3$, $ScF_4^-$ — [37]; $UF_4$, $UF_5^-$, $UF_6^-$ — [38].

Для ионов $CrF^-$ и $CrF_2^-$ не имеется данных о молекулярных постоянных, и поэтому структура их принималась такой же, как у соответствующих нейтральных частиц. Вырожденности основного электронного уровня

*Таблица 2*

**Индивидуальные масс-спектры фторидов хрома и трифторида железа ($U_e$ =70 эВ), отн. ед.**

| Молекула | M+ | MF+ | $MF_2$+ | $MF_3$+ | $MF_4$+ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CrF_4$ | 10 | 10 | 40 | 100 | 10 |
| $CrF_3$ | 16 | 13 | 100 | 30 | |
| $CrF_2$ | 17 | 100 | 66 | | |
| CrF | 100 | 60 | | | |
| $FeF_3$ | 10 | 20 | 100 | 17 | |

*Таблица 3*

**Энтальпии реакций (1)–(13), кДж/моль**

| Реакция | Система | $n$ | $\Delta_r H_0^\circ$ | σ |
|---|---|---|---|---|
| (1) | I | 20 | 91,10 | 0,80 |
| | III | 21 | 89,30 | 1,80 |
| (2) | I | 20 | 23,60 | 0,30 |
| | III | 20 | 29,10 | 1,70 |
| | VIII | 10 | 25,60 | 2,00 |
| | IX | 8 | 25,60 | 1,70 |
| (3) | II | 27 | −36,00 | 0,80 |
| | IIa | 23 | −34,70 | 1,00 |
| (4) | II | 32 | −0,70 | 0,50 |
| | IIa | 27 | 0,80 | |
| (5) | III | 14 | −65,80 | 1,90 |
| | V | 11 | −66,80 | 6,30 |
| | VII | 8 | −54,40 | 0,60 |
| | IX | 25 | −71,70 | 2,90 |
| (6) | V | 29 | −63,3 | 1,30 |
| (7) | VI | 20 | −57,90 | 1,60 |
| (8) | VI | 20 | 7,90 | 0,50 |
| | X | 19 | 5,3 | 1,10 |
| (9) | VII | 21 | 15,3 | 0,60 |
| | IX | 5 | 15,2 | 2,8 |
| (10) | VIII | 27 | −67,4 | 1,00 |
| | IX | 28 | −66,00 | 0,90 |
| (11) | X | 53 | −13,5 | 0,6 |
| (12) | X | 49 | −85,4 | 0,8 |
| (13) | X | 40 | −7,6 | 0,6 |

оценивались в соответствии с подходом, принятым в [35]; получено для $CrF^-$ — $g_0$=7, для $CrF_2^-$ — $g_0$=6.

Результаты расчета энтальпий реакций (1)–(13) приведены в табл. 3, Величины стандартных отклонений σ, приведенных в табл. 3, для большинства реакций не превышают 2–3 кДж/моль, что свидетельствует о высокой воспроизводимости измерений. Существенным, с нашей точки зрения, фактом для оценки надежности полученных результатов является также то, что для ряда реакций ((2), (5), (8), (9)) измерения проводились в различных системах, в разных температурных интервалах, при исследовании реакции (2) были использованы эффузионные как Pt-, так и Ni-ячейки. Значения энтальпий реакций, полученные в разных экспериментальных условиях, как видно из табл. 3, практически совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

Для реакции (5) разброс значений $\Delta_r H_0^\circ$ существенно больше, что связано с трудностью измерения малоинтенсивного сигнала $CrF_2^-$, и соответственно меньшей точностью измерения константы равновесия. Заметим, что значения энтальпий реакций ((3), (4), (7)) близки к определенным в [29]. Для реакции (12) также получено хорошее совпадение с величиной, полученной нами ранее [31] при исследовании фторидов железа на комбинированном ионном источнике. Для остальных реакций константы равновесия измерены впервые в настоящей работе.

*Энергии диссоциации.* Энтальпии всех исследованных равновесий (см. табл. 3) можно представить в виде разности энергий диссоциации связи: либо как разность энергий отрыва фтор-аниона от соответствующего отри-

дательного иона (равновесия (1)—(3), (10)—(12)), либо как разность энергий отрыва атомарного фтора от иона или молекулы (равновесия (4)—(5), (7), (9), (23)).

Это означает, что, используя известные значения $D_0°(MF_n - F^-)$ или $D_0°(MF_n - F)$ для веществ-стандартов, можно рассчитывать искомые энергии связи. Так как система уравнений ((1)—(13)), полученная в настоящей работе, является переопределенной, величины $D_0°$ определялись в результате оптимизации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. В машинную обработку были включены также реакции (14)—(25), энтальпии которых были исследованы нами ранее на аналогичной аппаратуре, и которые содержат частицы, участвующие в равновесиях (1)—(13) [39] (см. табл. 4).

Задав две ключевые величины $D_0°(AlF_3 - F^-) = 488 \pm 10$ кДж/моль [40] и $D_0°(UF_4 - F) = 380 \pm 9$ кДж/моль [30], мы получили набор согласованных величин $D_0°$ для фторидов Sc, U, Fe, Mn, Cr, V (см. табл. 5). В этой же таблице приводятся известные из литературы значения $D_0°$. Сопоставление данных табл. 5 обнаруживает хорошее согласие наших результатов с полученными в [31, 39] для фторидов Fe. U, Mn и Sc.

*Таблица 4*

**Энтальпии реакций (14)—(25), кДж/моль**

| Реакция | $\Delta_r H_0^\circ$ | $n$ | $\langle 1/T \rangle^{-1}$ | Литература |
|---|---|---|---|---|
| $AlF_4^- + ScF_3 = AlF_3 + ScF_4^-$ (14) | 16,9±1,6 | 22 | 1202 | [39] |
| $UF_4 + AlF_4^- = UF_5^- + AlF_3$ (15) | 65,4±2,2 | 18 | 987 | [39] |
| $FeF_3 + AlF_4^- = FeF_4^- + AlF_3$ (16) | 36,2±5,3 | 12 | 1000 | [41] |
| $FeF_2 + FeF_4^- = FeF_3 + FeF_3^-$ (17) | 92,7±3,4 | 9 | 1060 | [31] |
| | 79,9±4,6 | 8 | 1060 | |
| $MnF_2 + ScF_4^- = ScF_3 + MnF_3^-$ (18) | 118,7±1,6 | 38 | 1129 | [39] |
| $MnF_2 + FeF_3^- = MnF_3^- + FeF_2$ (19) | 26,5±1,4 | 37 | 1090 | [39] |
| $FeF_2 + ScF_4^- = FeF_3^- + ScF_3$ (20) | 108,7±1,6 | 42 | 1182 | [39] |
| $UF_4 + UF_6^- = UF_5 + UF_5^-$ (21) | 59,7±1,4 | 11 | 1000 | [30] |
| $AlF_4^- + FeF_2 = FeF_3^- + AlF_3$ (22) | 122,8±2,0 | 21 | 963 | |
| $AlF_4^- + MnF_3 = AlF_3 + MnF_4^-$ (23) | 71,9±3,1 | 11 | 950 | [41] |
| $MnF_3^- + FeF_4^- = MnF_4^- + FeF_3^-$ (24) | 64,9±1,6 | 39 | 1112 | [39] |
| $UF_5^- + FeF_4^- = FeF_3^- + UF_6^-$ (25) | 8,9±0,4 | 14 | 1000 | [30] |

*Таблица 5*

**Энергии диссоциации связи ($MF_n$–$F^-$) и ($MF_n$–F), кДж/моль**

| $MF_n$ | $D_0^\circ(MF_n - F^-)$ | $MF_n$ | $D_0^\circ(MF_n - F)$ |
|---|---|---|---|
| $CrF_2$ | 361±17; 415±20 [29] | $CrF_2$ | 414±8 |
| $CrF_3$ | 387±16; 375 [29] | $CrF_3$ | 362±22 |
| $VF_3$ | 429±18 | $CrF_4^-$ | 381±26; 424 [29] |
| $MnF_2$ | 351±17; 345±16 [39] | $CrF_3^-$ | 439±20 |
| $MnF_3$ | 420±19; 419±20 [41] | $CrF_2^-$ | 505±16 |
| $FeF_2$ | 367±16; 367±16 [39] | $CrF^-$ | 490±16 |
| $FeF_3$ | 453±16; 453±20 [39] | $FeF_3^-$ | 440±19; 440±10 [30] |
| $UF_4$ | 422±16; 422±24 [39] | $MnF_3^-$ | 375±21 |
| $UF_5$ | 484±18; 437±17 [39] | $UF_5^-$ | 442±23; 440±11 [30] |
| $ScF_3$ | 474±15; 471±17 | $FeF_2$ | 354±11; 343±21 [39] |
| | | $VF_3^-$ | 558±22 |

Более подробно проанализируем значения $D_0°$, рассчитанные для фторидов хрома. Для величины $D_0°(CrF_3 - F^-)$ наблюдается совпадение с данными [29] в пределах указанных погрешностей. Величина $D_0°(CrF_2 - F^-)$ отличается от полученной в [29]. Причина расхождения заключается в следующем. Насыщенный пар над $CrF_2$ имеет довольно сложный состав вследствие частичного диспропорционирования дифторида, причем парциальные давления компонентов существенно зависят от того, из какого материала сделана эффузионная ячейка. Это не позволило авторам [29], использующим аппаратуру, приспособленную для измерения только ионной составляющей насыщенного пара, изучать равновесия с участием молекулы $CrF_2$. Поэтому расчет величины $D_0°(CrF_2 - F^-)$ в [29] основывался на полученных ими значениях $D_0°(CrF_3 - F^-)$ и $D_0°(CrF_3^- - F)$, а также литературных значениях $\Delta_f H_0°(CrF_2)$ и $\Delta_f H_0°(CrF_3)$, которые характеризуются существенным разбросом.

Это заставило нас пересчитать экспериментальные данные [29] с использованием величин $\Delta_f H_0°(CrF_2)$ и $\Delta_f H_0°(CrF_3)$, определенных в настоящей работе. Полученное значение $D_0°(CrF_2 - F^-) = 350$ кДж/моль близко к приведенному в табл. 5.

Величина энергии диссоциации связи в молекуле $CrF_3$ определена в работах [22] и [23]. Оба исследования выполнены эффузионным методом Кнудсена и при расчете величины $D_0°(CrF_2 - F)$ использованы определенные авторами энтальпии сублимации для $CrF_2$ и $CrF_3$ и литературные значения их энтальпий образования в кристаллической фазе. Расхождение между данными [22] и [23] в величине $D_0°(CrF_2 - F)$ составило 43 кДж/моль, причем в основном это обусловлено различием в энтальпиях сублимации $CrF_2$ и $CrF_3$. В [23] предложено достаточно обоснованное объяснение причин расхождения рассматриваемых величин, а именно показывается, что при сублимации $CrF_2$ из танталовой ячейки авторами [22] не учитывалось понижение активности $CrF_2$ вследствие его взаимодействия с материалом ячейки. В результате значение энтальпии сублимации $CrF_2$, полученное в [22], оказалось завышенным. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что значение $D_0°(CrF_2 - F)$, определенное в нашей работе независимым способом только на основании данных по газофазовым равновесиям, находится в хорошем согласии с рассчитанным по данным [23].

Величина $D_0°(CrF_3 - F)$ определена впервые в настоящей работе.

*Энтальпии образования.* Как было показано выше, совместная обработка экспериментальных данных для 38 реакций с помощью МНК позволяет с точностью 15—25 кДж/моль рассчитать энергии диссоциации для молекул и ионов, причем для расчета значений $D_0°$ для 21 частицы оказалось достаточным задать лишь две ключевые величины. Обработка того же массива данных МНК, когда искомыми величинами являются энтальпии образования частиц, требует, чтобы были заданы по меньшей мере девять ключевых величин энтальпий образования.

Использование в качестве ключевой величины энтальпии образования $VF_3$, для которого в литературе отсутствуют надежные данные, неблагоприятным образом отразилось бы на точности искомых величин энтальпий образования фторидов хрома. Поэтому реакции, в которых участвуют трифторид ванадия и ионы $VF_n^-$, не принимались в расчет в этом случае.

Для массива, состоящего из 35 реакций, необходимо задать восемь ключевых величин энтальпий образования.

Выбор ключевых величин в настоящей работе проводился следующим образом. Для соединений $AlF_3$(г), $UF_4$(г), $MnF_2$(г), $FeF_3$(г), $AlF_4^-$,

$UF_5$(г) имеется обширная библиография по термодинамическим свойствам рассматриваемых соединений, проведен тщательный анализ имеющихся данных и выбор рекомендованных значений энтальпий образования убедительно обосновывается.

Таким образом, нами при расчете использованы следующие величины энтальпий образования (кДж/моль):

| Соединение | $AlF_3$(г) | $UF_4$(г) | $MnF_2$(г) |
|---|---|---|---|
| $-\Delta_f H_0°$ | 1206±4,2 [38] | 1604±8 [38] | 546±6 [42] |
| Соединение | $FeF_3$(г) | $AlF_4^-$ | $UF_5$(г) |
| $-\Delta_f H_0^0$ | 721±15 [35] | 1945±10 [40] | 1907±12 [30] |

Для соединений $ScF_3$(г) и $CrF_3$(г) выбор рекомендованных значений $\Delta_f H_0°$ проводился в настоящей работе. Энтальпия образования $ScF_3$(г) определялась из $\Delta_f H_T°$ для $ScF_3$ (кр.) и его энтальпии сублимации. В табл. 6 приведены экспериментальные значения $\Delta_s H_T°(ScF_3)$, известные из литературы. В этой же таблице представлены результаты пересчета данных [43–47] по давлению насыщенного пара $ScF_3$ с использованием термодинамических функций для $ScF_3$ (кр.) и $ScF_3$(г), оцененных в работе [30]. Нами принято $\Delta_s H_0°(ScF_3$, кр.)=381 кДж/моль – среднее арифметическое из величин, приведенных в табл. 6 (расчет по III закону).

Энтальпия образования кристаллического трифторида скандия определена в [49] методом ЭДС (−1649 кДж/моль при 298 К). В результате получили $\Delta_f H_{298}^0(ScF_3$, г)=−1268 или −1265±9 кДж/моль при 0 К.

Для расчета энтальпии образования $CrF_2$(г) мы воспользовались величинами $\Delta_s H_0°(CrF_2)$=312 кДж/моль и $\Delta_f H_0°(CrF_2$, тв)=−777 кДж/моль. При этом первая получена из данных [23] путем их пересчета с термодинамическими функциями, принятыми в настоящей работе, а энтальпия образования кристаллического дифторида хрома, приведенная выше, есть среднее арифметическое из величин, полученных в [16–18] методом ЭДС. В результате рекомендованное значение $\Delta_f H_0°(CrF_2$, г) составило −465± ±15 кДж/моль.

Задав таким образом ключевые величины энтальпий образования, мы провели обработку массива данных МНК и получили энтальпии образования для 12 отрицательных ионов и четырех молекул (см. табл. 7). Приведенные в табл. 7 полные погрешности величин $\Delta_f H_0°$ включают помимо случайной ошибки и погрешности термодинамических функций, а также погрешность использованных ключевых величин. В табл. 7 приведены кроме того литературные данные для энтальпий образования исследуемых

*Таблица 6*

**Результаты определений $\Delta_s H°(ScF_3$, кр), кДж/моль**

| Метод | $T$, К | $\Delta_s H_T°$ (II закон) | $\Delta_s H_{298}°$ (III закон) | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Эффузионный метод Кнудсена | 1200–1400 | 364 | 386 | [43] |
| | 1159–1411 | 351±11 | 375±12 | [44] |
| | 1220–1716 | 389 | 383 | [45] |
| Полумикровесовой метод Ленгмюра | 1172–1402 | 371 | 394 | [46] |
| Эффузионно-торзионный метод | 1213–1303 | 343±4 | 385 | [47] |
| | 950–1200 | 341 | 361 | |
| Метод точек кипения | 1335–1400 | 345 | 386 | [48] |

*Таблица 7*

**Результаты расчета энтальпий образования**

| Соединение | $-\Delta_f H_0^\circ$, кДж/моль |
|---|---|
| $ScF_4^-$ | 1989±15 |
| $UF_5^-$ | 2277±25; 2268±22 [30] |
| $FeF_4^-$ | 1425±19; 1423±18 [30] |
| $FeF_3^-$ | 1062±23; 1069±21 [31] |
| $FeF_2$ | 443±20; 458±19 [31] |
| $MnF_3^-$ | 1145±19 |
| $UF_6^-$ | 2642±18; 2630±21 |
| $CrF_3$ | 806±19; 824 * |
| $CrF_4^-$ | 1444±26; 1450±15 [29] |
| $CrF_3^-$ | 1077±23; 1103±20 [29] |
| $MnF_3$ | 777±22; 750 [42] |
| $MnF_4^-$ | 1444±25 |
| $CrF_5^-$ | 1752±37; 1741±18 [29] |
| $CrF_2^-$ | 643±23 |
| $CrF^-$ | 225±36 |
| $CrF_4^-$ | 1090±30 |

* Пересчитано из данных [23] с термодинамическими функциями, принятыми в настоящей работе.

частиц. Из полученных результатов следует, что наши данные для фторидов железа, урана и скандия не противоречат приведенным в [30, 31]. Это означает, что полученные нами значения $\Delta_f H_0^\circ$ для $CrF_n$ и $CrF_n^-$ внутренне согласуются не только с восемью выбранными ключевыми величинами, но и с энтальпиями образования $UF_5^-$, $UF_6^-$, $FeF_2$, $FeF_3^-$, $FeF_4^-$ и $ScF_4^-$ и приведенными в табл. 7.

Переходя далее к анализу $\Delta_f H_0^\circ$, полученных для фторидов хрома, и сравнению их с литературными данными, отметим прежде всего, что значения $\Delta_f H_0^\circ(CrF_4, г)$ и $\Delta_f H_0^\circ$ для ионов $CrF_2^-$ и $CrF^-$ определены впервые в настоящей работе.

Для ионов $CrF_4^-$ и $CrF_5^-$ получены значения энтальпий образования, близкие величинам из [29]. Разногласие в величине $\Delta_f H^\circ(CrF_3^-)$ обусловлено тем, что авторы [29] использовали для ее расчета величину $\Delta_f H^\circ(CrF_3)$ из [23], отличающуюся от полученной в настоящей работе. Если же для расчета $\Delta_f H^\circ(CrF_3^-)$ из экспериментальных данных [29] воспользоваться нашей величиной $\Delta_f H^\circ(CrF_3, г)$, то это расхождение снимается. Сложнее оказалось сопоставить полученную нами величину $\Delta_f H^\circ(CrF_3, г)$ с имеющимися в литературе. Известны две работы, посвященные определению энтальпии образования $CrF_3$(кр): в первой [20] методом калориметрии растворения получена $\Delta_f H_{298}^0(CrF_3, кр) = -1159$ кДж/моль, во второй [19] — методом ЭДС значение $\Delta_f H_0^\circ(CrF_3, кр) = -1173$ кДж/моль.

Исследования сублимации $CrF_3$ проводились эффузионным методом Кнудсена в работах [22, 23]. Авторы [22] рекомендуют результаты расчета по II закону термодинамики: $\Delta_s H_{298}^0(CrF_3) = 250$ кДж/моль. В работе [23] расчет по II закону приводит к величине 330±15 кДж/моль, по III закону — 341±13 кДж/моль. В [23] проведен также пересчет данных [22] по абсолютному давлению $CrF_3$ и получено значение $\Delta_s H_{298}^0(CrF_3) =$

=325 кДж/моль, которое находится в явном расхождении с данными II закона, рассчитанными в [22].

Пересчет этих величин с термодинамическими функциями, принятыми в нашей работе, приводит соответственно к значениям (кДж/моль): 255 (расчет по II закону) и 310 (по III закону); для данных [23] соответственно 338 и 334. Оказалось, что наилучшее согласие с нашими данными для величины $\Delta_f H°(CrF_3, г)$ достигается, если использовать для ее расчета $\Delta_f H°(CrF_3, кр) = -1159$ кДж/моль [20] и $\Delta_s H°(CrF_3) = 334$ кДж/моль [23]. Любая другая комбинация приведенных выше литературных значений приводит к величинам, существенно отличающимся от результатов нашей работы.

*Сродство к электрону.* Полученные выше термохимические величины для фторидов хрома и отрицательных ионов дают воможность рассчитать сродство к электрону для газообразных фторидов $CrF_n$ ($n=1\div5$). Согласно определению, сродство к электрону (ЕА) для молекулы А есть величина энтальпии реакции $\Delta_r H_0°$ [26]:

$$A^- = A + e. \qquad (26)$$

Ниже приведен термодинамический цикл, с помощью которого мы получили выражения для расчета ЕА молекул $CrF_3$ и $CrF_4$:

$$\begin{array}{ccc} MF_{n+1} & \xrightarrow{(MF_n-F)} & MF_n + F \\ \uparrow{\scriptstyle EA(MF_{n+1})} & & \uparrow{\scriptstyle EA(F)} \\ MF_{n+1}^- & \xrightarrow[(MF_n-F^-)]{} & MF_n + F^- \end{array}$$

$$EA(CrF_3) = D_0°(CrF_2-F^-) - D_0°(CrF_2-F) + EA(F), \qquad (27)$$

$$EA(CrF_4) = D_0°(CrF_3-F^-) - D_0°(CrF_3-F) + EA(F). \qquad (28)$$

Необходимые для расчета значения $D_0°$ взяты из табл. 5, величина EA(F) — из справочника [39].

Определение сродства к электрону для остальных фторидов хрома (CrF, $CrF_2$, $CrF_5$) проводилось по формуле:

$$EA(CrF_n) = \Delta_f H_0°(CrF_n^-) - \Delta_f H_0°(CrF_n). \qquad (29)$$

При расчетах использовались величины энтальпий образования ионов $CrF^-$, $CrF_2^-$ и $CrF_5^-$, полученные в настоящей работе, их численные значения приведены в табл. 7. Выбор величины $\Delta_f H_0°(CrF_2, г) = -465 \pm \pm 15$ кДж/моль подробно обсуждался выше. Энтальпия образования $CrF_5$ взята из [25].

Что касается выбора величины энтальпии образования монофторида хрома, то, как уже отмечалось ранее, имеющиеся данные весьма противоречивы и требуют более тщательного анализа. В работе [22] в насыщенном паре над системой Cr — $CrF_2$ изучалось равновесие:

$$2CrF = Cr + CrF_2. \qquad (30)$$

Основываясь на экспериментальных измерениях $K_p$ (30), а также литературных данных по $\Delta_f H_0°(Cr, г)$ и $\Delta_f H°(CrF_2, г)$, авторы [22] получили для $\Delta_f H_0°(CrF, г) = -5{,}5$ кДж/моль.

Энтальпия образования монофторида хрома была получена в [23] в результате изучения равновесия:

$$2CrF_2 = CrF + CrF_3. \qquad (31)$$

Воспользовавшись значениями $\Delta_f H^\circ$ для $CrF_2$(г) и $CrF_3$(г), полученными в этой же работе, получили $\Delta_f H^\circ(CrF) = 41 \pm 21$ кДж/моль.

Пересчет экспериментальных данных [22] и [23] с термодинамическими функциями, принятыми в настоящей работе, привел к еще большему рассогласованию этих величин. Так, из данных [22] было получено, что $\Delta_f H_0^\circ(CrF) = 28{,}5$; в свою очередь, пересчитывая экспериментальные данные [23], мы получили $\Delta_f H_0^\circ(CrF) = -40$ кДж/моль.

Это побудило нас провести оценку энтальпии образования монофторида хрома из собственных экспериментальных результатов. Рассматривались данные, полученные при исследовании систем $VF_3 - Cr$, $CrF_3 - Cr$ (см. системы VII и VIII в табл. 1), в которых велико относительное содержание молекул $CrF_2$ в паре, где в соответствии с выводами авторов [23], возможно наблюдать равновесие, описываемое уравнением (31). Для расшифровки линий масс-спектра мы использовали полученные нами масс-спектры $CrF_2$ и $CrF_3$ (см. табл. 2). При этом принималось, что измеряемый ток $I_{CrF^+}$ равен

$$I_{CrF^+} = I_{CrF^+,\,CrF_3} + I_{CrF^+,\,CrF_2} + I_{CrF^+,\,CrF},$$

т. е. после вычитания из суммарного ионного тока $I_{CrF^+}$ двух первых слагаемых получаем чистую линию $I_{CrF^+,\,CrF}$. Проделав аналогичным образом расшифровку $I_{Cr^+}$, получили индивидуальный масс-спектр CrF, который приведен в табл. 2. Результаты расчета энтальпии реакции (31) представлены в табл. 8. Это приводит к величине $\Delta_f H_0^\circ(CrF) = -60$ кДж/моль.

Сравнивая наши экспериментальные данные с результатами измерения $K_p$ (31) в [23], пришли к выводу, что они совпадают в пределах погрешности эксперимента. Сопоставим результаты работ [22] и [23] следующим образом. Так как экспериментальные условия в опытах по определению $\Delta_f H_0^\circ(CrF)$ в работах [22] и [23] практически одинаковы, оценим, каким должно бы быть давление Cr(г), согласно величине $K_p$ (30), измеренной в [22] при 1259 К, если взять значения парциальных давлений $CrF_2$ и CrF, приведенные в [23] для той же системы и температуры. Расчет показал, что парциальное давление Cr при этом должно было бы превышать давление насыщенного пара Cr [38] почти на три порядка. Поэтому результаты работы [22] в дальнейшем нами не учитывались. При расчете EA(CrF) мы использовали величину $\Delta_f H_0^\circ(CrF) = -50 \pm 20$ кДж/моль, рассчитанную как среднее из величин $-60$ и $-41$ кДж/моль [23].

Результаты расчета величин сродства к электрону, включая литературное значение EA(Cr) = 0,67 эВ [38], представлены в табл. 9. Следует

*Таблица 8*

**Экспериментальные данные и результаты расчета энтальпии реакции $CrF + CrF_3 = 2CrF_2$**

| $T$, К | $I_{CrF_3^+}$ | $I_{CrF_2^+}$ | $I_{CrF^+}$ | $I_{Cr^+}$ | $\ln K_p$ | $s_i$ | $-\Delta_r H$ (III) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1179 | 0,010 | 0,23 | 0,36 | 0,18 | 4,25 | 0,03 | 63,99 |
| 1179 | 0,015 | 0,30 | 0,45 | 0,17 | | | |
| 1191 | 0,10 | 3,70 | 5,7 | – | 5,40 | – | 76,06 |
| 1197 | 0,03 | 0,61 | 1,1 | 0,40 | 4,13 | 1,08 | 63,81 |
| 1208 | 0,2 | 3,6 | 6,0 | 2,80 | 3,43 | – | 57,30 |

*Примечание.* $\Delta_r H_0^\circ$ (III) $= -64{,}86 \pm 3{,}21$ кДж/моль; $s_p = 0{,}76$; $s_f = 0{,}79$; $\langle 1/T \rangle^{-1} = 1192$.

*Таблица 9*

**Энтальпии образования, сродства к фтор-аниону и к электрону газообразных фторидов хрома (кДж/моль)**

| A | $-\Delta_f H_0^\circ$ | $D_0^\circ(A-F)$ | $D_0^\circ(A-F^-)$ | $-\Delta_f H_0^\circ(A^-)$ | EA(A) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cr | −395±2 [а] | 522±40 | 370±38 | | 0,67 |
| CrF | 50±20 | 492±40 | 343±35 | 225±36 | 1,76±0,40 |
| $CrF_2$ | 465±15 | 414±8 | 361±16 | 643±23 | 1,80±0,29 |
| $CrF_3$ | 806±19 | 362±22 | 387±15 | 1077±23 | 2,80±0,19 |
| $CrF_4$ | 1089±30 | 150±40 | 411±40 | 1443±26 | 3,60±0,28 |
| $CrF_5$ | 1213 [б] | | | 1752±37 | 6,1±0,4 |
| $Cr_2F_4$ | 672 [в] | | 392 [г] | 884 [г] | 2,2 [г] |

[а] — взято из [38], [б] — см. пояснения в тексте, [в] — получено из данных [23], [г] — оценки.

отметить, что точность полученных значений EA неодинакова. Наиболее надежно определены величины $EA(CrF_3)$ и $EA(CrF_4)$, для расчета которых использовались экспериментально измеренные в настоящей работе $D_0^\circ(MF_n-F)$ и $D_0^\circ(MF_n-F^-)$, а также величина EA(F), взятая из [38]. При расчете же величин EA для CrF, $CrF_2$ и $CrF_5$ использовались абсолютные значения энтальпий образования этих молекул и соответствующих ионов, что приводит к накоплению бо́льших погрешностей в величинах EA.

Для молекул CrF, $CrF_2$, $CrF_4$ и $CrF_5$ данные по EA получены впервые. Сродство к электрону молекулы трифторида хрома, определенное в настоящей работе, практически совпало с данными [29].

*Ассоциация в парах фторидов хрома.* При изучении систем V—IX наряду с ионами $CrF_n^-$ были зарегистрированы также димерные отрицательные ионы вида $Cr_2F_n^-$ ($n=4\div7$), а также в системах с примесью $AlF_3$ — смешанные ассоциаты: $CrAlF_6^-$, $CrAlF_7^-$. Это позволило получить константы равновесия для следующих реакций:

$$CrF_3^-+Cr_2F_6^-=CrF_4^-+Cr_2F_5^-, \quad (32)$$

$$CrAlF_6^-+Cr_2F_6^-=CrAlF_7^-+Cr_2F_5^-, \quad (33)$$

$$Cr_2F_6^-+Cr_2F_4^-=2Cr_2F_5^-, \quad (34)$$

$$Cr_2F_5^-+Cr_2F_7^-=2Cr_2F_6^-. \quad (35)$$

Экспериментальные данные, использовавшиеся для расчета $K_p$ реакций (32) и (33), приведены в табл. 10. Значение $K_p(34)=32{,}7$ получено для 1173 К в системе $UF_4-CrF_3-Mo$.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 11, получены при изучении системы $CrF_3$—Cr (система VII табл. 1) и использованы для расчета $K_p$ реакции (35). Расчет энтальпий реакций (32)—(35) проводился по III закону термодинамики. Так как отсутствуют сведения о структуре и молекулярных параметрах ассоциированных анионов фторидов хрома, мы предполагали, что для изомолекулярных реакций (32)—(35) значения $\Delta\Phi_T^\circ=0$. Результаты расчета энтальпий реакций (32)—(35) приведены в табл. 12. Используя значение $D_0^\circ(CrF_3^-—F,)$, полученное в настоящей работе (см. табл. 5), мы рассчитали энергии последовательного отрыва атомарного фтора от анионов димеров фторидов хрома, рассчи-

*Таблица 10*

**Экспериментальные значения ионных токов $I_i$ для реакций (32) и (33)**

| $T$, К | $Cr_2F_5^-$ | $Cr_2F_6^-$ | $CrAlF_6^-$ | $CrAlF_7^-$ | $CrF_3^-$ | $CrF_4^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1234 | 0,035 | 3,80 | 17,0 | 3,5 | 15,0 | 2,0 |
| 1234 | 0,30 | 3,00 | 14,0 | 3,0 | 15,0 | 1,9 |
| 1251 | 0,45 | 3,50 | 4,2 | 3,5 | 17,0 | 2,2 |
| 1251 | 0,70 | 7,50 | 3,0 | 9,9 | 41,0 | 3,8 |
| 1267 | 0,60 | 7,00 | 5,0 | 15,0 | 29,0 | 3,0 |
| 1267 | 1,20 | 9,90 | 5,1 | 11,4 | 57,0 | 5,2 |
| 1293 | 2,80 | 27,00 | 10,5 | 28,0 | 108,0 | 10,0 |
| 1302 | 3,80 | 27,50 | 10,5 | 27,5 | 200 | 19,5 |

*Таблица 11*

**Экспериментальные данные $I_{Cr_2F_n^-}$ для реакции (35)**

| $T$, К | $n=5$ | $n=6$ | $n=7$ |
|---|---|---|---|
| 1137 | 4,7 | 2,6 | 1,04 |
| 1168 | 152 | 45 | 26,6 |
| 1173 | 28 | 3,2 | 0,6 |
| 1200 | 6,2 | 2,0 | 1,0 |

*Таблица 12*

**Энтальпии реакций (32) – (35), кДж/моль**

| Реакция | $\Delta_r H_0^\circ$ | $n$ | ${}^s f_{III}$ | $\langle 1/T\rangle^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| (32) | 46,6±0,7 | 8 | 0,19 | 1262 |
| (33) | 11,50±1,29 | 9 | 0,29 | 1262 |
| (34) | −34,0 | 1 | – | 1173 |
| (35) | 41,9±7 | 7 | 1,9 | 1171 |

танные величины $D_0^\circ(Cr_2F_n^- - F)$ приведены ниже:

| $n$ | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|
| $D_0^\circ(Cr_2F_n^- - F)$, кДж/моль | 520 | 486 | 528 |
| $-\Delta_f H^\circ(Cr_2F_{n+1}^- - F) \pm 50$, кДж/моль | 1327 | 1736 | 2187 |

Как следует из приведенных данных, устойчивость димеров $Cr_2F_5^-$ и $Cr_2F_7^-$ к отрыву одного атома фтора практически одинакова, в то время как $D_0^\circ(Cr_2F_5^- - F)$ существенно меньше. Отметим, что замена одного атома Cr на Al ведет к ослаблению связи металл – фтор в соответствующем анионе ($D_0^\circ(CrAlF_6^- - F) = 474$ кДж/моль).

При изучении равновесий над дифторидом хрома в молибденовой ячейке в масс-спектре был зарегистрирован ион $Cr_2F_3^+$, который, по-видимому, образуется при диссоциативной ионизации димера $Cr_2F_4$. Это позволяет нам провести оценку еще некоторых термохимических величин, в частности величины EA ($Cr_2F_4$). Расчет энтальпии реакции

$$CrF_2 + Cr_2F_5^- = CrF_3^- + Cr_2F_4 \qquad (36)$$

проводился из следующих экспериментальных данных: $T$=1220 К, $I_{CrF^+,\ CrF_2}$=18; $I_{Cr_2F_3^+}$=0,06; $I_{Cr_2F_5^-}$=4; $I_{CrF_3^-}$=200. Считали, как и в случае реакций (32)—(35), что $\Delta\Phi_T^\circ(36)=0$. В результате получили $\Delta_r H_0^\circ(36)=31{,}5$ кДж/моль.

Комбинируя реакции (32), (34)—(36) и (2), получили

$$Cr_2F_4^- + CrF_3 = Cr_2F_4 + CrF_3^-. \qquad (37)$$

Разность энтальпии реакции (37) и $EA$ ($CrF_3$) дает оценку величины $EA$ ($Cr_2F_4$)=2,2 эВ. Из реакции (37) рассчитали также значение $D_0^\circ$ ($Cr_2F_4$—$F^-$)=392 кДж/моль. Определение энтальпий образования ассоциированных анионов проводилось с использованием данных [23] об энтальпии димеризации $CrF_2$. Результаты расчета энтальпий образования ионов $Cr_2F_n^-$ приведены выше.

## Заключение

В табл. 9 приводится набор рекомендованных значений энергий диссоциации связей, сродства к электрону, а также энтальпий образования для газообразных фторидов хрома и их отрицательных ионов. Как видно из табл. 9, в настоящей работе впервые удалось построить шкалу величин не только для энергий последовательного разрыва связей (ЭПРС) в молекуле $CrF_5$, но также и для сродства к электрону частиц от Cr до $CrF_5$. С помощью этих данных могут быть рассчитаны и величины сродства к фтор-аниону также для всего ряда частиц.

Следует заметить, однако, что точность данных для $CrF^-$, $CrF_2^-$ и $CrF_5^-$ существенно ниже, чем для $CrF_3^-$ и $CrF_4^-$. Это является, как уже отмечалось, отражением того факта, что в масс-спектрах электронного удара паров исследуемых систем не удается надежно выделить ионы, происходящие из молекул CrF и $CrF_5$. В то же время в масс-спектре термических отрицательных ионов присутствует весь ряд анионов от $CrF^-$ до $CrF_5^-$. Как бы то ни было, мы имеем полный набор данных, характеризующих энергетику химического связывания молекул $CrF_n$ и однозарядных отрицательных ионов $CrF_n^-$ ($n$=1÷5). Такие данные чрезвычайно важны в теории строения молекул для понимания характера химических связей в молекулах с точки зрения электронной структуры. Соответствующие квантово-химические расчеты для фторидов переходных металлов в настоящее время весьма немногочисленны.

В настоящей работе мы можем сравнить полученные нами энергии последовательного разрыва связей $CrF_5$ с экспериментальными данными Хильденбранда для фторидов Mo [6] и W [5]. Элементы Mo и W принадлежат к подгруппе хрома и имеют такое же как у Cr, число электронов на внешней электронной оболочке. Ниже приведена совокупность данных по ЭПРС для фторидов Cr, Mo и W ($D_0^\circ$ ($MF_n$—F), кДж/моль):

| $n$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr | 522 | 492 | 414 | 362 | 150 | – |
| Mn | 461 | 517 | 501 | 439 | 364 | 385 |
| W | 544 | 552 | 502 | 502 | 443,3 | 506 |

Представленные данные выявляют ряд закономерностей изменения величин ЭПРС в рассматриваемых рядах. Для всех трех элементов характерно монотонное уменьшение энергий отрыва атома фтора для последовательности $MF_2$—$MF_3$—$MF_4$—$MF_5$. Величины $D_0^\circ$($MF_5$—F) для M=Mo и W больше соответствующих значений $D_0^\circ$($MF_4$—F), что свидетельствует о большей устойчивости гексафторидов Mo и W по отношению к отрыву одного

атома фтора. Что касается аналогичной величины для Cr, то как указывалось выше, гексафторид хрома изучен еще недостаточно, а имеющиеся данные указывают на крайнюю неустойчивость этого соединения при нормальных условиях.

Различие между Cr, с одной стороны, и Mo и W, с другой, обнаруживается и при рассмотрении величин $D_0°(MF-F)$ и $D_0°(M-F)$. Для Mo и W выполняется неравенство $D_0°(MF-F) > D_0°(M-F)$, в то время как для Cr имеет место обратная ситуация, т. е. монотонность изменения $D_0°$ от Cr к $CrF_5$ не нарушается.

Рассматривая последовательность изменения величин $D_0°$ в ряду $CrF_n-MoF_n-WF_n$, отметим, что для всех $n$, кроме $n=1$, наблюдается монотонное возрастание величин $D_0°$. Что касается величин сродства к электрону, то данных для сопоставления с фторидами других переходных металлов в последние годы получено достаточно много. Имеющиеся сведения о сродстве к электрону (эВ) для $MoF_4$ (2,28), $MoF_5$ (3,46), $MoF_6$ (3,81) [30], $VF_3$ (2,10), $VF_4$ (3,56), $VF_5$ (4,45) [15] указывают на то, что для фторидов переходных металлов характерно возрастание величин сродства к электрону с увеличением числа атомов фтора в молекулах.

Об этом же свидетельствуют и результаты расчетов величин сродства к электрону для тетра- и гексафторидов переходных металлов, проведенных методом $X_\alpha$ [50, 51]. В настоящей работе получено также подтверждение выводов, сделанных в [51] о том, что сродство к электрону димера фторида переходного металла, содержащего большее количество электроотрицательных лигандов (F), должно быть выше сродства к электрону соответствующего мономера. Так, в нашей работе получено, что $EA(Cr_2F_4)=2{,}2$ эВ, в то время как $EA(CrF_2)=1{,}80\pm0{,}29$ эВ.

### Список литературы


1. *Hildenbrand D. L.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4788.
2. *Lau K. H., Hildenbrand D. L.* // Ibid. 1982. V. 76. P. 2646.
3. *Lau K. H., Hildenbrand D. L.* // Ibid. 1984. V. 80. P. 1312.
4. *Lau K. H., Hildenbrand D. L.* // Ibid. 1986. V. 86. P. 2949.
5. *Hildenbrand D. L.* // Ibid. 1975. V. 62. P. 3074.
6. *Hildenbrand D. L.* // Ibid. 1976. V. 65. P. 614.
7. *Lau K. H., Hildenbrand D. L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1572.
8. *Ehlert T. C., Hsia M.* // J. Fluor. Chem. 1972. V. 2. P. 33.
9. *Горохов Л. Н., Смирнов В. К., Ходеев Ю. С.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 397.
10. *Горохов Л. Н., Смирнов В. К., Ходеев Ю. С.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1603.
11. *Пятенко А. Т., Гусаров А. В., Горохов Л. Н.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 1.
12. *Pyatenko A. T., Gorokhov L. N.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. P. 205.
13. *Igolkina N. A., Nikitin M. I., Boltalina O. V., Sidorov L. N.* // High. Temp. Sci. 1986. V. 21. P. 111.
14. *Igolkina N. A., Nikitin M. I., Sidorov L. N., Boltalina O. V.* // Ibid. 1987. V. 23. P. 89.
15. *Sidorov L. N., Boltalina O. V., Borschevski A. Ya.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1989. V. 87. P. R1.
16. *Резухина Т. М., Горшкова Т. И.* // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тез. докл. Тбилиси, 1982. С. 311.
17. *Sreedharan D. M., Athiappan E., Pankajavalli R., Gnanamoorthy Y.* // J. Less. Common Metals. 1979. V. 68. P. 143.
18. *Azad A. M., Sreedharan O. M.* // J. Appl. Electrochem. 1987. V. 17. P. 949.
19. *Shaefer S. C.* // US Bureau of Mines. Rep. Inves. R1 8172. 1976. P. 1.
20. *Von Wartenberg H.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1942. B. 249. H. 1. Z. 100.
21. *Zmbov K. F., Margrave G. L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 673.
22. *Kent R. A., Margrave J. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 8. P. 3582.

23. *Малкерова И. П., Алиханян А. С., Горгораки В. И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 12. С. 3191.
24. *Von Wartenberg H.* // Z. anorg. Chem. 1941. B. 247. S. 135.
25. The Chemistry and Metallurgy of Muscellaneous Materials. The Thermodynamic properties of the halides/Ed. by L. Quill. L.: McGraw-Hill, 1955. P. 76.
26. *Glemzer O., Roesky H., Hellberg K. H.* // Angew. Chem. 1963. B. 75. № 7. S. 346.
27. *Weinstock B., Goodman G. L.* // Adv. Chem. Phys. 1965. V. 9. P. 169.
28. *Дубов В. М., Чеховской Д. В., Шенявская Е. А.* // VIII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов/Тез. докл. Полевской. 1987. С. 30.
29. *Иголкина Н. А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
30. *Borschevskii A. Ya., Boltalina O. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 523.
31. *Sidorov L. N., Borschevskii A. Ya., Boltalina O. V. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1986. V. 73. P. 1.
32. Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5.
33. *Otvos J. W., Stevenson D. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 2. P. 546.
34. *Mann J. B.* // Recent Development in Mass Spectrometry/Ed. by R. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Press, 1970. P. 1984.
35. *Гурвич Л. В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
36. *Иголкина Н. А., Рудный Е. Б., Болталина О. В.* М., 1982.– Деп. в ВИНИТИ 22.03.82, № 3271–82.
37. *Рудный Е. Б., Борщевский А. Я.* М., 1981. 70 с.– Деп. в ВИНИТИ 12.02.81, № 1809.
38. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. в 4 т./Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982.
39. *Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н., Акишин П. А.* // Структура и свойства молекул. Иваново, 1988.
40. *Никитин М. И., Иголкина Н. А., Скокан Е. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 39.
41. *Chilingarov N. S., Korobov M. V., Sidorov L. N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 965.
42. *Берман Г. А., Гурвич Л. В., Медведев С. А. и др.* М., 1985.– Деп. в ВИНИТИ, № 8845–В85.
43. *Щередин В. П.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1970.
44. *Rinehart G. H., Behrens R. G.* // J. Less. Common Met. 1980. V. 75(1). P. 65.
45. *Pertzel T.* // Z. anorg. allgem. chem. 1973. B. 395. S. 1.
46. *Kent R. A., Zmbov K. F., Margrave T. E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1419.
47. *Суворов А. Л., Новиков Г. И.* // Вестн. ЛГУ. 1968. Т. 4. С. 81.
48. *Сонин В. И.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 18. С. 2918.
49. *Rezukhina T. N., Sisoeva T. F., Kolokhanova L. I., Ippolitov E. G.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. P. 883.
50. *Gutsev G. L., Boldyrev A. I.* // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. 1989. V. 91. P. 135.
51. *Гуцев Г. Л., Болдырев А. А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 889.

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

Поступила в редакцию
6.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ*

УДК 541.132; 541.8

© 1991 г.

*Красноперова А. П., Керн А. П.*

# ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ СМЕСЯХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Экспериментально определены энтальпии растворения перхлората натрия в смесях вода – этиленгликоль, вода – диэтиленгликоль при 298,15 К. Определены первые энтальпии растворения и энтальпии переноса.

Цель работы — измерить интегральные энтальпии растворения и проанализировать изменение термохимических характеристик растворов перхлората натрия в смешанных растворителях вода — этиленгликоль (ЭГ) и вода — диэтиленгликоль (ДЭГ) в зависимости от состава растворителя, так как в литературе отсутствуют данные по энтальпиям растворения перхлората натрия в указанных растворителях.

В настоящее время нет единого мнения относительно селективной сольватации ионов в смесях вода — многоатомный спирт. Авторы работы [1] считают, что вода обладает большей сольватирующей способностью по отношению к галогенид-ионам, чем этиленгликоль, а катионы в водных растворах гликолей сольвофильны, т. е. сольватируются в большей степени гликолем. Нет однозначного мнения также относительно действия ЭГ и ДЭГ на структуру воды, особенно в области малых добавок. Авторы работ [2, 3] считают, что исследуемые гликоли оказывают разупорядочивающее действие на структуру воды.

В данной работе представлены интегральные энтальпии растворения $NaClO_4$ в воде и смесях вода – ЭГ (1,65; 5; 10; 15; 20; 30 и 40 мол.% ЭГ) и вода – ДЭГ (5, 10; 15; 20 и 30 мол.% ДЭГ). Предельная область концентраций гликолей определялась растворимостью в них $NaClO_4$.

## Экспериментальная часть

Этиленгликоль и диэтиленгликоль марки «ч.» очищали и сушили по известным методикам [4, 5]. Качество очистки проверяли по плотности, показателю преломления и диэлектрической проницаемости, которые соответственно равны: для ЭГ – 1,1066 г/см$^3$; 1,4319 и 41,4 Ф/м; для ДЭГ – 1,1170 г/см$^3$, 1,4472 и 31,4 Ф/м. Эти величины в пределах погрешности совпадают с литературными данными [4, 5].

*Таблица 1*

**Интегральные энтальпии растворения $NaClO_4$ в смесях вода – ЭГ ($\Delta H_{рс}$, кДж/моль) при различных значениях $m$ и $x$ (мол.% ЭГ)**

| $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x=0$ | | $x=1,65$ | | $x=10$ | | $x=20$ | | $x=30$ | |
| 0,0069 | 13,98 | 0,0816 | 14,96 | 0,0070 | 16,71 | 0,0066 | 12,10 | 0,0422 | 8,11 |
| 0,0150 | 14,00 | 0,0869 | 15,16 | 0,0128 | 16,69 | 0,0072 | 12,15 | 0,0424 | 8,18 |
| 0,0244 | 14,17 | 0,1041 | 15,00 | 0,0149 | 16,72 | 0,0161 | 12,06 | 0,0511 | 8,11 |
| 0,0252 | 14,22 | | | 0,0233 | 16,58 | 0,0177 | 12,06 | 0,0593 | 8,04 |
| 0,0309 | 14,07 | $x=5$ | | 0,269 | 16,80 | 0,0274 | 11,79 | 0,0663 | 7,94 |
| 0,0354 | 13,93 | | | 0,0335 | 16,58 | 0,0174 | 11,85 | 0,0762 | 7,80 |
| 0,0431 | 13,96 | 0,0058 | 16,35 | 0,0446 | 16,69 | 0,0287 | 11,87 | 0,0772 | 7,90 |
| | | 0,0064 | 16,29 | 0,0471 | 16,62 | 0,0389 | 11,85 | | |
| $x=1,65$ | | 0,0091 | 16,21 | 0,0635 | 16,85 | 0,0492 | 11,81 | $x=40$ | |
| 0,0084 | 14,76 | 0,0134 | 16,25 | 0,0638 | 15,59 | 0,0590 | 11,78 | | |
| 0,0114 | 15,09 | 0,0142 | 16,52 | 0,0807 | 16,84 | 0,0720 | 11,80 | 0,0048 | 4,09 |
| 0,0138 | 15,24 | 0,0172 | 16,23 | 0,0870 | 16,69 | 0,0854 | 11,80 | 0,0098 | 4,02 |
| 0,0178 | 15,15 | 0,0208 | 16,25 | 0,1101 | 16,67 | 0,0956 | 11,90 | 0,0099 | 4,09 |
| 0,0288 | 15,10 | 0,0316 | 16,20 | | | | | 0,0163 | 4,04 |
| 0,0245 | 14,74 | 0,0314 | 16,23 | $x=15$ | | $x=30$ | | 0,0208 | 4,08 |
| 0,0289 | 15,06 | 0,0441 | 16,28 | | | | | 0,0282 | 4,21 |
| 0,0379 | 14,96 | 0,0539 | 16,36 | 0,0075 | 14,62 | 0,0092 | 8,14 | 0,0318 | 4,23 |
| 0,0434 | 14,86 | 0,0563 | 16,23 | 0,0068 | 14,56 | 0,0194 | 8,36 | 0,0424 | 4,36 |
| 0,498 | 14,98 | 0,0713 | 16,25 | 0,0143 | 14,43 | 0,0200 | 8,36 | 0,0432 | 4,60 |
| 0,0644 | 14,94 | 0,0724 | 16,36 | 0,0186 | 14,27 | 0,0230 | 8,49 | 0,0500 | 5,09 |
| | | 0,0860 | 16,34 | 0,0193 | 14,41 | 0,0329 | 8,13 | 0,0625 | 4,87 |
| | | 0,0865 | 16,22 | 0,0247 | 14,34 | 0,0348 | 8,22 | 0,0787 | 5,10 |
| | | 0,1045 | 16,26 | 0,0361 | 14,51 | | | | |
| | | 0,1054 | 16,27 | 0,0428 | 14,50 | | | | |

*Таблица 2*

**Интегральные энтальпии растворения $NaClO_4$ в смесях ДЭГ – вода ($\Delta H_{рс}$, кДж/моль) при различных значениях $m$ и $x$ (мол.% ДЭГ)**

| $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ | $m$ | $\Delta H_{рс}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x=5$ | | $x=10$ | | $x=15$ | | $x=20$ | | $x=30$ | |
| 0,0044 | 16,09 | 0,0035 | 12,20 | 0,0042 | 8,05 | 0,0062 | 3,45 | 0,0061 | −5,40 |
| 0,0052 | 16,00 | 0,0047 | 12,20 | 0,0143 | 8,09 | 0,0060 | 3,00 | 0,0083 | −5,22 |
| 0,0112 | 16,12 | 0,0085 | 12,20 | 0,0299 | 8,08 | 0,0138 | 3,15 | 0,0167 | −5,16 |
| 0,0115 | 16,08 | 0,0158 | 12,07 | 0,0403 | 7,99 | 0,0250 | 3,24 | 0,0156 | −4,82 |
| 0,0248 | 16,07 | 0,0198 | 12,25 | 0,0510 | 8,10 | 0,0269 | 3,34 | 0,0198 | −4,80 |
| 0,0266 | 16,08 | 0,0322 | 12,11 | 0,0563 | 8,09 | 0,0357 | 3,33 | 0,0291 | −5,26 |
| 0,0379 | 16,43 | 0,0391 | 12,00 | 0,0650 | 8,11 | 0,0449 | 3,28 | 0,0371 | −5,02 |
| 0,0521 | 16,62 | 0,0443 | 12,05 | 0,0708 | 8,15 | 0,0578 | 3,52 | 0,0463 | −4,96 |
| 0,0716 | 16,354 | 0,0538 | 11,98 | 0,0880 | 8,12 | 0,0622 | 3,33 | 0,0571 | −4,80 |
| | | 0,758 | 12,00 | | | 0,0854 | 3,36 | 0,0845 | −4,53 |
| | | 0,0969 | 12,02 | | | | | | |

Образец соли перхлорат натрия марки «ос. ч.» сушили под вакуумом при 323 К в течение 14 ч. Все операции с солью проводили в сухой камере. Герметизацию ампул осуществляли при помощи специальной замазки, инертной к исследуемым растворителям. Воду для приготовления смесей брали дважды перегнанную на кварцевой установке.

Измерения энтальпий растворения проводили на герметичном микрокалориметре с изотермической оболочкой. Датчиком температуры служил термистор Карманова. Описание устройства установки и методики проведения измерений и расчетов дано в [6, 7].

Надежность работы установки проверяли измерением энтальпии растворения KCl в воде, величина которой при бесконечном разбавлении составляет 17,230± ±0,094 кДж/моль (17,200±0,054 кДж/моль [6]).

Измерения энтальпий растворения $NaClO_4$ проводили при 298,15 К и концентрации растворов электролита $m=0{,}006 \div 0{,}1$. Результаты измерений представлены в табл. 1, 2.

## Обсуждение результатов

При больших добавках гликолей (>40 мол.% ЭГ, >30 мол.% ДЭГ) процесс растворения соли был продолжительным, что приводило к большим погрешностям при расчетах энтальпий растворения.

Энтальпия растворения $NaClO_4$ в воде при бесконечном разбавлении равна 13,960±0,07 кДж/моль (13,807±0,084 кДж/моль [8]). Зависимость $\Delta H_{рс}=f(m)$ во всех исследуемых смесях линейна и практически не зависит от концентрации $NaClO_4$.

Ввиду отсутствия данных по константам диссоциации $NaClO_4$ в исследуемых растворителях мы не вносили поправку на неполную диссоциацию. Величины энтальпий растворения перхлората натрия при бесконечном разбавлении рассчитывали на основе теории Дебая – Гюккеля по первому приближению. Значения параметров, необходимые для расчета, взяты из работы [9]. Полученные значения первых энтальпий растворения представлены в табл. 3, 4. В таблицах также указана воспроизводимость параллельных результатов измерений. Погрешность полученных средних величин с учетом всех источников погрешности по нашей оценке не превышает ±0,16 кДж/моль. Погрешность измерений выражена в виде квадратичной ошибки среднего результата. Энтальпии растворения при бесконечном разбавлении использованы для расчета изменений энтальпий сольватации $\delta\Delta H_{сол}$ (энтальпий переноса), которые представляют

*Таблица 3*

**Энтальпии растворения $NaClO_4$ в воде и смесях ЭГ – вода при 298,15 К (кДж/моль)**

| $x$ | $M$, г | $m$ | $q$, Дж | $\Delta H$ | $\Delta H°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,3132 | 0,0252 | 37,162 | 14,22 | 14,10 |
| | 0,3910 | 0,0309 | 36,374 | 14,07 | 13,95 |
| | 0,4534 | 0,0354 | 51,583 | 13,93 | 13,83 |
| 1,65 | 0,1019 | 0,0084 | 12,285 | 14,76 | 14,68 |
| | 0,1458 | 0,0114 | 17,979 | 15,08 | 15,00 |
| | 0,1692 | 0,0137 | 21,348 | 15,24 | 15,15 |
| 5 | 0,0788 | 0,0064 | 10,105 | 16,29 | 16,24 |
| | 0,1116 | 0,0091 | 14,783 | 16,22 | 16,13 |
| | 0,1640 | 0,0134 | 21,779 | 16,26 | 16,15 |
| 10 | 0,0860 | 0,0070 | 11,712 | 16,71 | 16,62 |
| | 0,1558 | 0,0128 | 21,239 | 16,69 | 16,56 |
| | 0,1824 | 0,0149 | 24,910 | 16,91 | 16,76 |
| 15 | 0,0918 | 0,0075 | 20,961 | 14,62 | 14,51 |
| | 0,1751 | 0,0143 | 20,636 | 14,43 | 14,30 |
| | 0,2363 | 0,0193 | 27,617 | 14,41 | 14,24 |
| 20 | 0,0808 | 0,0066 | 8,912 | 12,10 | 11,90 |
| | 0,1152 | 0,0161 | 11,469 | 12,06 | 11,99 |
| | 0,1760 | 0,0287 | 17,258 | 11,88 | 11,68 |
| 30 | 0,1186 | 0,0092 | 7,889 | 8,14 | 7,96 |
| | 0,2592 | 0,0200 | 17,687 | 8,36 | 8,04 |
| | 0,4297 | 0,0348 | 28,853 | 8,22 | 7,82 |
| 40 | 0,1224 | 0,0099 | 4,089 | 4,09 | 3,89 |
| | 0,1992 | 0,0163 | 6,577 | 4,04 | 3,80 |
| | 0,2556 | 0,0208 | 8,516 | 4,08 | 3,79 |

*Обозначения*: $M$ — количество соли, $q$ — количество теплоты, $x$ — концентрация ЭГ, мол.%.

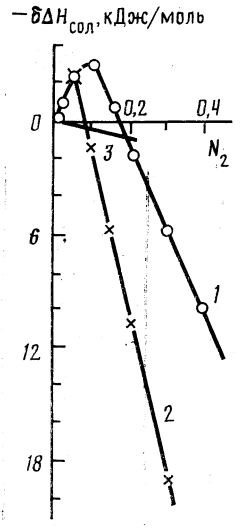
*Таблица 4*

**Энтальпии растворения $NaClO_4$ в смесях ДЭГ – вода при 298,15 К (кДж/моль)**

| $x$ | $M$, г | $m$ | $q$, Дж | $\Delta H$ | $\Delta H°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,0614 | 0,0052 | 8,024 | 16,00 | 15,92 |
| | 0,1325 | 0,0111 | 17,422 | 16,10 | 16,02 |
| | 0,3171 | 0,0266 | 41,644 | 16,08 | 15,97 |
| 10 | 0,1044 | 0,0085 | 10,407 | 12,20 | 12,11 |
| | 0,2420 | 0,0197 | 24,255 | 12,26 | 12,15 |
| | 0,3938 | 0,03216 | 39,005 | 12,12 | 12,00 |
| 15 | 0,0514 | 0,0042 | 3,379 | 8,05 | 7,95 |
| | 0,1751 | 0,0143 | 11,569 | 8,09 | 7,86 |
| | 0,3661 | 0,0299 | 24,189 | 8,09 | 7,84 |
| 20 | 0,0770 | 0,0060 | 1,830 | 3,00 | 2,88 |
| | 0,1760 | 0,0138 | 4,538 | 3,16 | 3,01 |
| | 0,3434 | 0,0269 | 9,370 | 3,34 | 3,20 |
| 30 | 0,0979 | 0,0080 | 4,078 | −5,20 | 5,05 |
| | 0,2044 | 0,0167 | 8,614 | −5,16 | 4,97 |
| | 0,3563 | 0,0291 | 15,306 | −5,26 | 5,04 |

собой разность энтальпий растворения до бесконечного разбавления соли в данной паре растворителей.

Зависимость $\delta\Delta H_{сол}=f(N_2)$, где $N_2$ — мольные доли спирта, представлена на рисунке. Наблюдается симбатность хода кривых с максимумом




Зависимость $\delta\Delta H_{сол}$ стехиометрической смеси ионов $Na^+$ и $ClO_4^-$ в водных растворах этиленгликоля (*1*) и диэтиленгликоля (*2*) от состава смешанного растворителя при 298,15 К; *3* — стехиометрическая смесь ионов $Na^+$ и $Cl^-$ в водных растворах этиленгликоля

эндотермичности в области ~10 мол.% ЭГ и ~5 мол.% ДЭГ. Наличие максимума эндотермичности указывает на стабилизацию структуры воды молекулами спиртов. Авторами работы [2] при исследовании сольватации NaCl в смесях вода — ЭГ максимума эндотермичности не обнаружено, поэтому этиленгликоль авторы относят к группе растворителей, разупорядочивающих структуру воды.

При рассмотрении сольватации ионов необходимо учитывать их индивидуальность (заряд, радиус, строение, электронная конфигурация). Степень сольватации катионов и анионов в протонных растворителях не одинакова. Для катионов характерны ковалентные и электростатические взаимодействия с молекулами растворителя. Для анионов (малых) сольватация определяется наличием и прочностью водородной связи типа A ... HP, которая возрастает при усилении основности. В отличие от простых анионов перхлорат-иону присущи такие характерные особенности, как кислые свойства и малая склонность к комплексообразованию [10], что приводит к слабому взаимодействию с молекулами протонного смешанного растворителя и, как следствие, росту эндоэффекта при растворении $NaClO_4$. Эти особенности аниона ярко проявляются в исследуемых растворителях с малыми добавками гликолей. Величина и положение максимума эндотермичности изменения энтальпии сольватации зависят от длины и строения углеводородного радикала исследованных гликолей, а именно: максимум эндотермичности уменьшается от этиленгликоля к диэтиленгликолю и его положение смещается в этом же порядке в область меньшего содержания спирта.

### Список литературы

1. *Королев В. В.* Калориметрия растворения хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах многоатомных спиртов при различных температурах: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1982. 160 с.
2. *Крестов Г. А., Егорова И. В., Сафонова Л. П.* // Термодинамические свойства растворов. Межвуз. сб. научн. тр. Иваново, 1984. С. 28–36.
3. *Юхно Г. Д., Краснопёрова А. П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 522.
4. *Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1966. 372 с.

5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
6. *Бондарев Н. В., Керн А. П., Ларина Т. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3339.
7. *Довгопол И. В.* Термодинамическое исследование растворения нитрата натрия в смесях этилендиамин – вода при 298,15 К: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. гос. ун-т, 1982. 17 с.
8. *Костюк Б. Г., Зайцев Н. В., Воробьев А. Ф.* // Термодинамические свойства растворов. Межвуз. сб. М., 1980. № 1. Вып. 8. С. 76–83.
9. *Юхно Г. Д., Красноперова А. П.* Исследования физико-химических свойств системы вода – диэтиленгликоль в интервале температур 263,15–318,15 К. Киев, 1984 – Деп. в Укр. НИИНТИ № 1123Ук-84 Деп.
10. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. С. 433.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20.VII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 536.7

© 1991 г.

*Зайцев А. Л., Ноговицын Е. А., Зайчиков А. М., Железняк Н. И., Крестов Г. А.*

# ОБ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ В СИСТЕМЕ ВОДА — ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД

Статическим методом во всей области составов исследовано равновесие жидкость – пар в системе вода – гексаметилфосфортриамид при 298,15 К. Калориметрическим методом определены энтальпии смешения при 298,15; 308,15 и 318,15 К. С привлечением данных по теплоемкости растворов рассчитаны избыточные интегральные и парциальные термодинамические функции в интервале 283,15–318,15 К.

Основная цель данной работы — определение и сопоставление термодинамических характеристик системы вода — гексаметилфосфортриамид (I) при различных температурах и концентрациях. Несмотря на то, что данные об энтальпиях смешения и избыточных энергиях Гиббса сообщались ранее при 298,15 К [1, 2], область малых концентраций органического растворителя осталась неизученной. На основании литературных данных по избыточным энтальпиям при 298,15 [1] и 308,15 К [3] трудно составить представление о характере температурной зависимости этих величин. Выбор системы обусловлен также большим интересом к изучению вопроса о влиянии молекул I на структуру воды (гидрофобной гидратации) [4–6]. Предполагалось, что более чувствительными к таким эффектам окажутся не интегральные, а парциальные мольные избыточные величины. В настоящей работе представлены значения избыточных термодинамических функций — энергии Гиббса, энтальпии и энтропии ($TS^E$), полученных экспериментально и расчетным путем, а также соответствующих парциальных величин во всей области составов в интервале 283,15–318,15 К.

*Материалы и аппаратура.* Для проведения эксперимента по измерению давления пара использовали воду-бидистиллят и гексаметилфосфортриамид (I) квалификации «ч», который сначала перегоняли под вакуумом при остаточном давлении аргона 0,1 Торр и перекристаллизовывали, затем эти две стадии повторяли вновь. Полученный продукт дополнительно перегоняли. Очищенный I подвегали ГЖХ-анализу на примеси (апиезон-L, NaCl), общее содержание которых не превышало 0,1%. Очистку I и подготовку воды для измерения энтальпий смешения проводили аналогично. Физико-химические константы I хорошо согласовались с литературными [1].

Равновесные измерения при 298,15 К проводили статическим методом на модифицированной тензиметрической установке со стеклянным мембранным нуль-манометром [7]. Ее чувствительность по давлению определяется в основном точностью отсчета катетометром В-630 уровней ртути в манометре сравнения, а также характеристиками стеклянной мембраны

нуль-манометра. В данном случае чувствительность установки колебалась в пределах 0,02—0,05 Торр. Стабильность поддержания температуры раствора была ±0,005 К. Исследуемые растворы готовили непосредственно в мембранной камере, где смешивали предварительно дегазированные навески компонентов.

Температурная зависимость давления насыщенного пара воды, полученная нами в интервале 273,15—308,15 К, совпала в пределах погрешности измерения со справочными данными [8], которые затем и использовали в расчетах. Температурная зависимость давления насыщенного пара I имеется, в частности, в [9]. Коэффициенты уравнения Антуана, вычисленные из наших данных, имеют значения: $A$=8,94262; $B$= =−2309,531; $C$=194,189.

Энтальпии смешения измеряли при 298,15; 308,15 и 318,15 К во всей области составов на герметичном качающемся калориметре, описанном ранее [10], с относительной погрешностью, не превышающей 1%.

*Расчет параметров равновесия жидкость — пар.* Состав паровой фазы, коэффициенты активности и другие параметры равновесия рассчитывали методом Баркера [11], где в качестве минимизируемого параметра использовали функцию

$$F=\sum_{i=1}^{n}(p_{\text{эксп}}-p_{\text{выч}})_i^2. \qquad (1)$$

Зависимость избыточной энергии Гиббса от концентрации описывалась уравнением Редлиха — Кистера:

$$G^E/RT=x_1x_2\sum_{n=1}^{m}A_n(x_1-x_2)^{n-1}, \qquad (2)$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная, $T$ — температура в К, $x_2$ — мольная доля I и $x_1=1-x_2$. Для 298,15 К получены коэффициенты: $A_1$= =−1,7721291, $A_2$=−0,7578234, $A_3$=−0,1769057. Коэффициенты активности $\gamma_i$ могут быть рассчитаны из $G^E$ по следующему уравнению:

$$RT\ln\gamma_i=G^E-x_j(\partial G^E/\partial x_j)_{p,\,T}, \qquad (3)$$

где $i$, $j$=1, 2 и $i\neq j$.

С учетом конкретного вида многочлена (2), аппроксимирующего зависимость $G^E$ $(x_2)$, уравнение (3) может быть представлено в виде

$$\ln\gamma_i=\sum_{n=1}^{m}A_n(Q_n-x_j\,\partial Q_n/\partial x_j)_{p,T}, \qquad (4)$$

где $Q_n=x_1x_2(1-2x_2)^{n-1}$. При обработке эксперимента было сделано допущение, что паровые фазы чистых компонентов и смеси адекватно описываются уравнением состояния с точностью до вторых вириальных коэффициентов и что чистые компоненты в жидкой фазе несжимаемы. Также допускалось, что парциальные молярные объемы каждого компонента не являются функцией состава, т. е. могут быть заменены молярными объемами чистых жидкостей, и что перекрестный вириальный коэффициент $d_{12}=2B_{12}-B_{11}-B_{22}$ равен нулю. Значения вириальных коэффициентов $B_{22}$ для I и воды брали из [9] и [12] соответственно.

Как показали расчеты, значения $\gamma_i$ в зависимости от числа коэффициентов полинома колеблются в большей степени на концах концентраци-

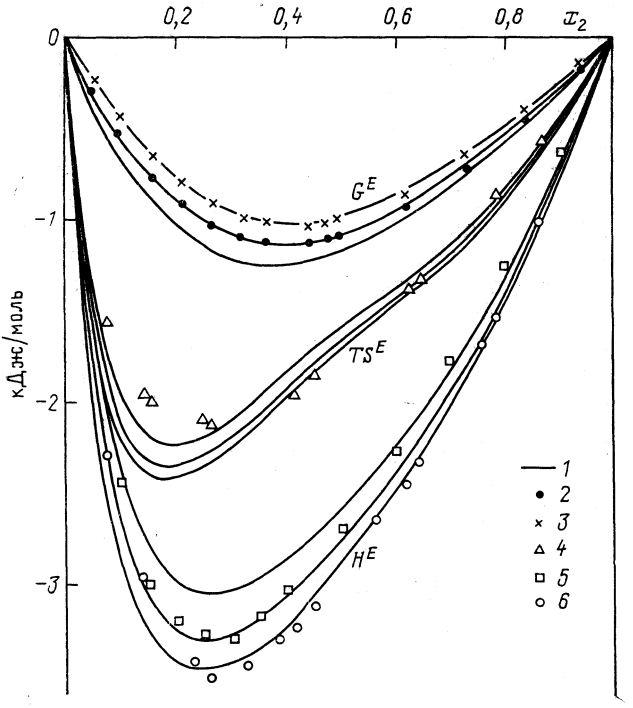



**Рис. 1.** Избыточные термодинамические функции системы вода – I при различных температурах: 283,15 К – нижние, 298,15 К – средние, 318,15 К – верхние кривые ($x_2$ – мол. доли I) *1* – наши данные; $G^E$: *2* – данные [1], *3* – расчет для 318,15 К по данным [1]; $H^E$: *4* – данные [3], *5* – [2], *6* – [1]

онного интервала. Это связано с некорректностью задачи (3), (4); выбор полинома с конкретным числом параметров обеспечивает ее регуляризацию. По проведенной оценке для полинома с тремя параметрами относительная ошибка определения $G^E$ не превышает 1%.

Полученные нами значения коэффициентов активности компонентов представлены в табл. 1. Значения избыточной энергии Гиббса в пределах погрешности почти полностью совпадают с результатами работы [1] (рис. 1).

*Избыточные интегральные и парциальные термодинамические функции системы вода – I.* Экспериментальные значения избыточных энтальпий ($H^E_{\text{эксп}}$) также аппроксимировались уравнением Редлиха – Кистера методом наименьших квадратов:

$$H^E_{\text{расч}}=x_1x_2\sum_{n=1}^{p}C_n(x_1-x_2)^{n-1}. \qquad (5)$$

Стандартное отклонение аппроксимаций рассчитывали по соотношению:

$$\sigma=\left\{\sum_{j=1}^{N}(H^E_{\text{эксп}}-H^E_{\text{расч}})_j^2/(N-p)\right\}^{0,5}, \qquad (6)$$

*Таблица 1*

**Коэффициенты активности компонентов и избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) в системе вода – гексаметилфосфортриамид при 298,15 К**

| $x_2$ | $-\ln \gamma_1$ | $-\ln \gamma_2$ | $-G^E$ | $x_2$ | $-\ln \gamma_1$ | $-\ln \gamma_2$ | $-G^E$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 2,7069 | 0 | 0,20989 | 0,1671 | 1,1656 | 934 |
| 0,00742 | 0,0003 | 2,6344 | 49 | 0,24251 | 0,2137 | 1,0061 | 1006 |
| 0,00807 | 0,0003 | 2,6282 | 53 | 0,25969 | 0,2395 | 0,9291 | 1038 |
| 0,00841 | 0,0003 | 2,6249 | 56 | 0,31218 | 0,3223 | 0,7217 | 1108 |
| 0,01161 | 0,0007 | 2,5942 | 76 | 0,35486 | 0,3925 | 0,5811 | 1139 |
| 0,01310 | 0,0008 | 2,5801 | 86 | 0,41298 | 0,4897 | 0,4247 | 1147 |
| 0,01500 | 0,0011 | 2,5620 | 98 | 0,47506 | 0,5923 | 0,2958 | 1119 |
| 0,02647 | 0,0033 | 2,4553 | 169 | 0,53987 | 0,6949 | 0,1958 | 1055 |
| 0,03026 | 0,0043 | 2,4209 | 192 | 0,57675 | 0,7503 | 0,1520 | 1004 |
| 0,04051 | 0,0077 | 2,3293 | 252 | 0,63338 | 0,8300 | 0,0997 | 911 |
| 0,04419 | 0,0091 | 2,2971 | 273 | 0,72473 | 0,9438 | 0,0454 | 726 |
| 0,05032 | 0,0117 | 2,2444 | 308 | 0,82643 | 1,0488 | 0,0145 | 481 |
| 0,07816 | 0,0274 | 2,0159 | 453 | 0,92188 | 1,1307 | 0,0025 | 225 |
| 0,11490 | 0,0566 | 1,7423 | 620 | 1 | 1,1912 | 0 | 0 |
| 0,15882 | 0,1022 | 1,4535 | 785 | | | | |

*Таблица 2*

**Коэффициенты уравнения Редлиха – Кистера для избыточной энтальпии (Дж/моль) системы вода – гексаметилфосфортриамид ($N$ – число экспериментальных точек, $\sigma$ – стандартная ошибка аппроксимации, Дж/моль)**

| $T$, К | $-C_1$ | $-C_2$ | $-C_3$ | $-C_4$ | $C_5$ | $-C_6$ | $-C_7$ | $N$ | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 298,15 | 11141,5 | 6966,2 | 8798,5 | 4237,7 | 358,3 | 9212,4 | 9686,2 | 20 | 3,6 |
| 308,15 | 10764,4 | 6585,6 | 8431,5 | 4466,5 | −127,2 | 7456,2 | 7703,0 | 20 | 4,1 |
| 318,15 | 10403,1 | 6255,8 | 8002,5 | 4372,1 | −162,0 | 5978,4 | 6235,1 | 20 | 3,6 |
| 298,15 [1] | 11666,5 | 7817,8 | 13946,8 | 4360,4 | 26093,5 | 4323,4 | 36330,2 | 15 | 24,3 |
| 298,15 [2] | 10806,5 | 7927,5 | 9304,7 | 4572,3 | 5771,7 | 4979,6 | 12152,2 | 14 | 37,2 |

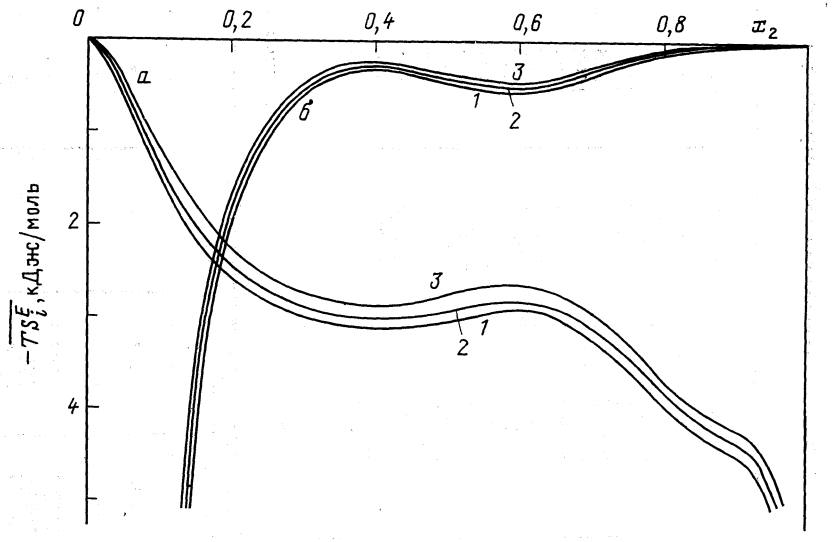



Рис. 2. Зависимость парциальных мольных избыточных энтропий воды (*а*) и I (*б*) от состава при различных температурах: *1* – 283,15, *2* – 298,15, *3* – 318,15 К

где $N$ — количество экспериментальных точек, а $p$ — число коэффициентов полинома.

Вследствие сильной несимметричности зависимостей $H^E_{\text{эксп}}$ $(x_2)$, изображенных на рис. 1, удовлетворительное описание экспериментальных результатов полиномом (5) начиналось лишь при $p=7$, что согласуется с [3]. В табл. 2 представлены коэффициенты полиномов (5) и стандартные отклонения аппроксимаций, полученные в этой работе, а также для сравнения взятые из работы [1] и рассчитанные нами по данным [2]. Как видно из рис. 1, образование раствора во всей области составов сопровождается экзоэффектом, незначительно убывающим с ростом температуры. Координаты минимума $H^E(x_2)$ смещены в область составов, богатых водой, и для всех температур приходятся на $x_2=0{,}25$. Полученные нами значения энтальпий смешения при 298,15 К согласуются с результатами работ [1, 2] (рис. 1) в пределах нескольких процентов. Однако значения $H^E(x_2)$ [3] при 308,15 К (рис. 1) представляются нам значительно завышенными. О том же свидетельствует характер температурной зависимости избыточной теплоемкости [13]. С использованием величин $C_p{}^E$ [13] и рассчитанных для тех же составов энтальпий смешения при 298,15 К были вычислены $H^E$ при 283,15; 288,15 и 293,15 К:

$$H^E_{\text{расч}}(T)=H^E_{\text{расч}}(T_0)+\int_{T_0}^{T} C_p{}^E(T)\,dT, \qquad (7)$$

после чего их также аппроксимировали уравнением (5). Поскольку зависимость $C_p{}^E(T)$ близка к линейной, интегрирование проводили методом трапеций. Средняя относительная погрешность значений $H^E_{\text{расч}}$ не превышает 2%. Функция $H^E_{\text{расч}}$ $(x_2)$ для 283,15 К представлена на рис. 1.

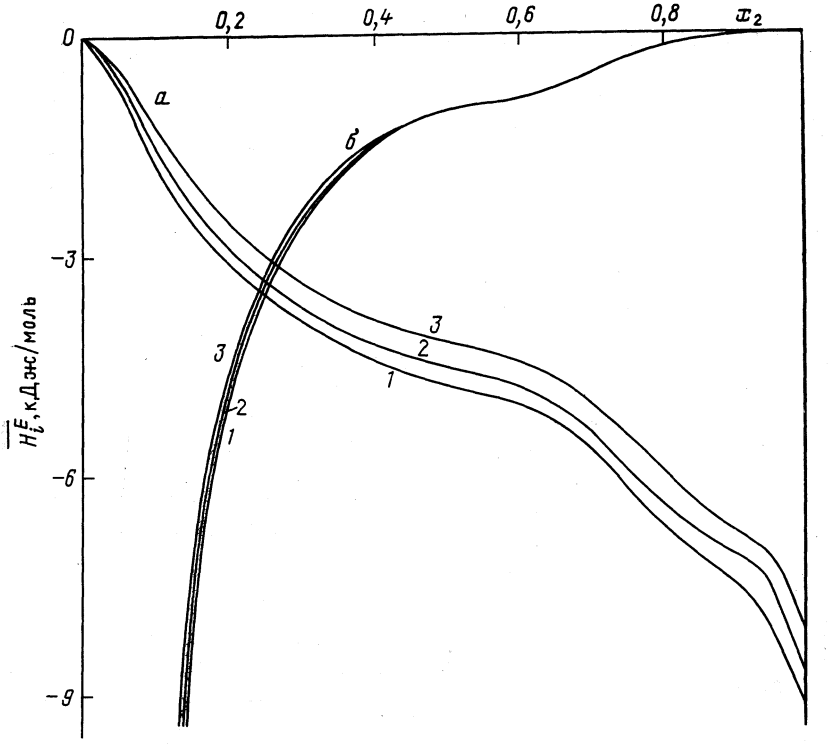



Рис. 3. Зависимость парциальных мольных избыточных энтальпий компонентов от состава при различных температурах; обозначения см. рис. 2

Парциальные мольные избыточные энтальпии для всей области составов рассчитывали по выражениям:

$$\overline{H}_1^E = H^E_{\text{расч}} - x_2 (\partial H^E_{\text{расч}} / \partial x_2)_{T,p}, \tag{8}$$

$$\overline{H}_2^E = H^E_{\text{расч}} + x_1 (\partial H^E_{\text{расч}} / \partial x_2)_{T,p}, \tag{9}$$

где индекс 1 относится к воде, а индекс 2 — к I. Трудности определения ошибки парциальных величин связаны как с некорректностью задач численного дифференцирования, так и с техническими трудностями определения ошибок коэффициентов полинома (5). Поэтому, не указывая ошибок, мы будем рассматривать значения полученных парциальных избыточных мольных энтальпий как наиболее вероятные [14]. Вычисленное таким способом значение парциальной мольной избыточной энтальпии I при бесконечном разведении ($H^E_{2,(\infty)} = -49{,}7$ кДж/моль для 298,15 К) близко к приводимым в литературе величинам (−49,35±4 [15] и −49,52±0,16 кДж/моль [16]). На основании полученных экспериментально коэффициентов активности при 298,15 К и рассчитанных для тех же составов парциальных мольных избыточных энтальпий были вычислены логарифмы коэффициентов активности компонентов в интервале 283,15—318,15 К. Расчеты проводились по уравнению:

$$\ln \gamma_i(T) = \ln \gamma_i(T_0) - \frac{1}{R} \int_{T_0}^{T} \frac{\overline{H}_i^E}{T^2} dT. \tag{10}$$

Результаты расчетов избыточной энергии Гиббса для 283,15 и 318,15 К изображены на рис. 1. Для последней температуры имеется хорошее согласие с полученными из зависимости $G^E(T)$ [1].

Соотношение величин $G^E > TS^E > H^E$ при $G^E < 0$ (рис. 1) указывает, как отмечалось в [17], на сильное донорно-акцепторное взаимодействие в растворе. Фосфорильный кислород молекул I может образовывать сильные водородные связи с двумя молекулами воды с энергией ~19 кДж/моль [4], причем наибольшее количество связей образуется при $x_2 = 0{,}2 \div 0{,}3$. Смещение минимума $TS^E$ влево от этой области обусловлено, по всей видимости, значительно большей структурированностью воды по сравнению с I. На рис. 2 и 3 представлены зависимости парциальных мольных избыточных величин от состава. Их расчет проводили по соотношению:

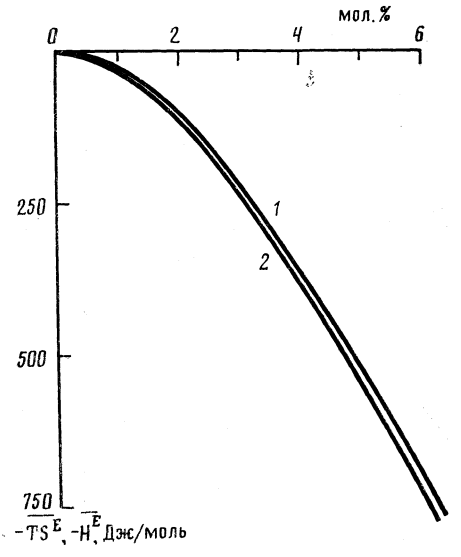



Рис. 4. Избыточные парциальные мольные энтропии (*1*) и энтальпии (*2*) воды при 298,15 К и малых концентрациях I

$$\overline{TS}_i^E = \overline{H}_i^E - RT \ln \gamma_i, \qquad (11)$$

в котором парциальные мольные избыточные энтальпии компонентов вычисляли по уравнениям (8) и (9).

В области составов $x_2 > 0{,}4$ парциальные мольные избыточные энтропии и энтальпии I невелики по абсолютной величине, мало зависят от состава и практически не зависят от температуры. Это позволяет предположить, что взаимодействие молекул I при данных концентрациях раствора почти не отличается от взаимодействия в чистом растворителе и малые добавки воды не изменяют их характера. Большие отрицательные значения парциальных мольных энтальпий и энтропий воды подтверждают вывод о сильном межчастичном взаимодействии между водой и I. Более сильная чувствительность к изменению температуры парциальных величин воды по сравнению с I может быть указанием на сохранение водой в растворе собственной структуры во всем концентрационном интервале, что согласуется с выводами работы [18].

Особый интерес представляет поведение парциальных мольных характеристик воды при малых концентрациях I ($x_2 < 0{,}05$). Как отмечалось в [6], соединение I обладает сильными гидрофобными свойствами и при малых его добавках к воде должен наблюдаться эффект гидрофобной гидратации. Этому эффекту должны соответствовать большие отрицательные значения $\overline{H}_1^E$ и $\overline{TS}_1^E$, указывающие на упрочнение структуры воды молекулами неэлектролита. Но как видно из рис. 4, избыточные парциальные мольные величины воды не имеют аномального поведения при первых добавках I по сравнению с остальным концентрационным интервалом, т. е. прямое взаимодействие молекул воды с молекулами I играет определяющую роль для энергетического и структурного состояния молекул воды в растворе по сравнению с изменениями во взаимодействиях вода — вода, вызванными добавками молекул неэлектролита.

Такой вывод находится в согласии с результатами исследования [19], в котором система вода — I изучалась методом молекулярной динамики. В нем указывалось, что основной вклад в энергетические и структурные характеристики при $x_2$=0,005 определяется образованием ассоциатов $I \cdot 2H_2O$. Очевидно, что для более детального изучения влияния молекул неэлектролита на структуру воды необходимы более глубокие теоретические исследования, основанные на анализе функций межмолекулярных распределений, полученных экспериментально и методом машинного моделирования.

**Список литературы**


1. *Jose J., Philippe R., Clechet P.* // Can. J. Chem. Eng. 1975. V. 53. № 1. P. 90.
2. *Цветков В. Г., Новоселова Н. В., Климин Б. В.* // Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 294.
3. *Jambon C., Philippe R.* // J. Chem. Thermod. 1975. V. 7. № 5. P. 482.
4. *Кесслер Ю. М., Бобринев Ю. М., Боровая Н. А. и др.* // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: ИХТИ, 1978. С. 31.
5. *Macdonald D. D., McLean A., Hyne J. B.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 63.
6. *Кесслер Ю. М.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 63.
7. *Зайцев А. Л., Колкер А. М., Крестов Г. А.* Использование мембранного нуль-манометра при тензиметрии растворов статическим методом. М., 1979. 9 с.— Деп. в ВИНИТИ 13.07.79, № 2538.
8. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 28.
9. *Michou-Sauset M. A., Jose J., Michou-Sauset C., Merlin J. C.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 75. № 1–2. P. 85.
10. *Зайчиков А. М., Ноговицын Е. А., Железняк Н. И., Крестов Г. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3118.
11. *Barker J. A.* // Austr. J. Chem. 1953. V. 6. № 3. P. 207.
12. *Pemberton R. C., Mash C. J.* // J. Chem. Thermod. 1978. V. 10. № 9. P. 867.
13. *Куликов М. В.* Теплоемкость бинарных растворителей вода – амид, вода – пропиленкарбонат и растворов $Bu_4NI$ в формамиде, пропиленкарбонате, смесях формамид – вода при 283–318 К: Дис.... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1984. 175 с.
14. *Калиткин Н. Н.* Численные методы. М.: Наука, 1978. С. 462.
15. *Chebib H., Jambon C., Merlin J. C. et al.* // J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. 1984. V. 81. № 2. P. 99.
16. *Крестов Г. А.* // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 17.
17. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 128.
18. *Корсунский В. И., Наберухин Ю. И.* // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 587.
19. *Киселев М. Г.* Функции распределения и подвижность молекул в водных растворах (сильно полярных) гетерофункциональных органических веществ по данным молекулярно-динамического эксперимента: Автореф. дис.... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1988. 19 с.



Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново



Поступила в редакцию
20.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 536.7.541.11

© 1991 г.

*Васильева И. А., Рогацкий А. Л., Томберг С. Э.*

# О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЦИРКОНАТОВ КАЛЬЦИЯ В МОДЕЛИ С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

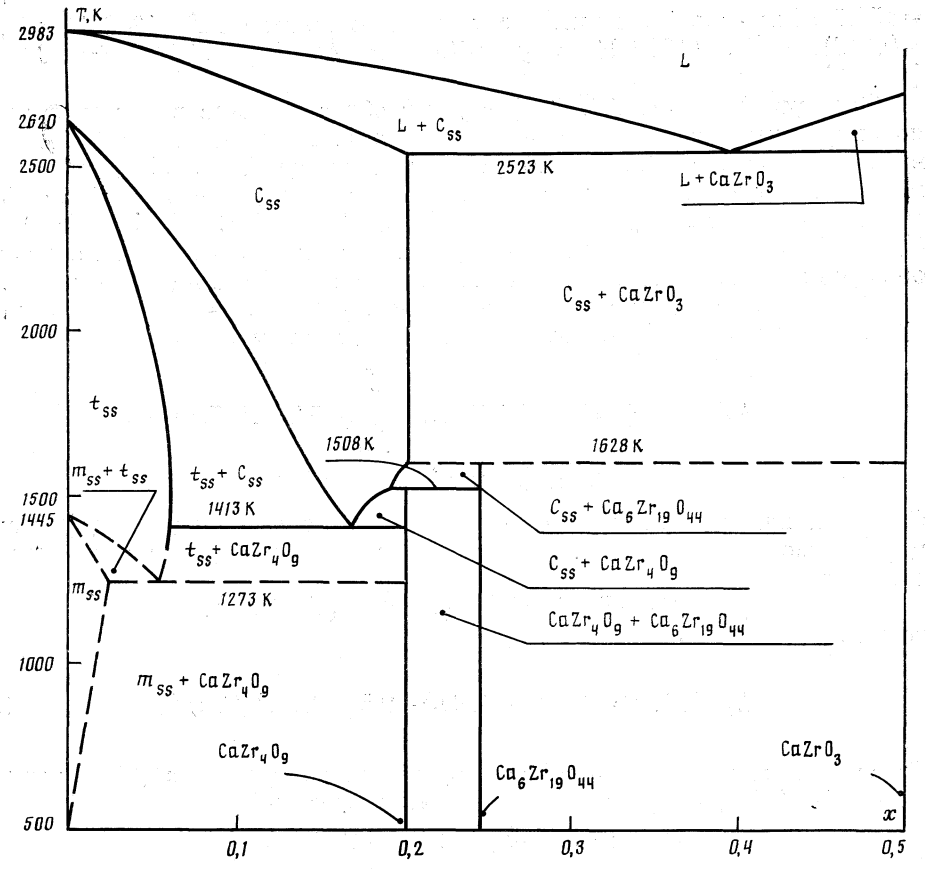
Парциальные и интегральные термодинамические свойства соединений системы $CaO - ZrO_2$ вычислены по модели с точечными дефектами $V_O^{1+}$, $K^{1-}$ (K=Zr, Ca). Путем сравнения вычисленных величин с экспериментальными указано на существование кулоновского взаимодействия дефектов и правомерность отождествления ионов кальция с локализованными электронными дефектами циркониевой подрешетки. Впервые рассчитаны энтальпия и энтропия образования $CaZr_4O_9$ и $Ca_6Zr_{19}O_{44}$.

Оксид $ZrO_2$, стабилизированный CaO, является основой конструкционных материалов, допускающих длительное воздействие высокой температуры. В широком интервале концентраций растворы $ZrO_2 - CaO$ имеют чисто ионную проводимость и используются в качестве ионных электролитов.

Термодинамические свойства соединений системы $CaO - ZrO_2$, фазовая диаграмма которой показана на рисунке в соответствии с данными [1, 2], исследованы недостаточно полно. В [3–6] методом ЭДС найдены согласующиеся значения активности CaO в $C_{ss}$+$CaZrO_3$, в [7] масс-спектрометрически измерено давление Ca над $CaZrO_3$, в [8] калориметрически определена энтальпия образования $CaZrO_3$, в [9] методом смешения измерена энтальпия этого соединения при 396–1508 К. Парциальные функции кислорода в твердых растворах $C_{ss}$ измерялись только для узкой области составов и температур в [10] ($Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85-x}$, $x$=0÷0,027, 1175–1382 К) и в [11] ($Ca_xZr_{1-x}O_{2-x-y}$, $x$=0,13 и 0,17, $y$=0,001÷0,011, 1203–1385 К).

Цель данной работы – расчет термодинамических свойств растворов $C_{ss}$ в широкой области составов при $T$=1500–2000 К по статистической модели [12, 13] на основе данных [10, 11], вычисление термодинамических функций смешения CaO с $ZrO_2$ при различном соотношении оксидов и функций образования $CaZr_4O_9$ и $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ из элементов.

В модели [12, 13] (так называемой «симметричной модели») конфигурация дефектов определяется по способу [14] заданием их распределения по сферам контроля. Сфера контроля – это область кристалла, содержащая в центре данный дефект, свободная от других дефектов подобного рода и измеряемая числом охватываемых ею узлов. Величина сферы контроля обратна локальной концентрации дефектов и позволяет вычислить энергию их взаимодействия (кулоновскую в случае ионизованных дефектов) и энтропию, которая не связывается, как в [14], с принципом исключенных позиций Риза [15] и зависит только от состояния системы. По симметричной модели рассчитывались свойства нестехиометрических оксидов $CeO_{2-x}$ [13], $VO_{1,5+x}$ [16] и сульфидов $NbS_{2\pm x}$, $NbS_{1,5\pm x}$ [17].




Фазовая диаграмма системы $CaO - ZrO_2$ [1, 2]: $C_{ss}$ – твердый раствор $ZrO_2$(к)+CaO, $t_{ss}$ – твердый раствор $ZrO_2$(т)+CaO, $m_{ss}$ – твердый раствор $ZrO_2$(м)+CaO

Расчет термодинамических свойств цирконатов кальция осуществлялся при упрощенной трактовке их структуры в качестве дефектной структуры $ZrO_{2-x}$, возникающей в результате замещения атомов циркония атомами кальция, которые, в соответствии с [10], рассматривались как электронные дефекты циркониевой подрешетки. Согласно [10, 11] и [18–21], основными дефектами $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ являются вакансии кислорода. В модели принималось, что заряд вакансий $V_O^{+\varkappa v}$ компенсирован зарядом ионов кальция и восстановленных катионов циркония. Однако дефекты $Ca^-$ и $Zr^-$ не различались и отождествлялись с электронными дефектами подрешетки циркония, обладающими единым эффективным зарядом $z_k$. Оптимальными оказались заряды $z=z_v=z_k=1$. При $z=2$ функция $\Delta\overline{G}_{O_2}{}^0(x)$ указывает на нестабильность фазы $C_{ss}$.

Расчет проводился с параметрами элементарной ячейки [22, 23] и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon=12{,}5$, отождествленной с соответствующей величиной $ZrO_2$ [24]. Величина минимальной сферы контроля $C_n=8$ отвечает, в соответствии с [13], составу упорядоченной фазы $Ca_6Zr_{19}O_{44}$. Характеристическая температура Эйнштейна атомов кислорода $\theta_0=1305$ К и энергетические параметры $e_a=2{,}2$ кДж·моль$^{-1}$, $E_{f,0}^g=$

=159,7 кДж·моль$^{-1}$ рассчитывались по величинам $\Delta\bar{S}_{O_2}^\circ$ (1308 К, $x+y=0{,}158$), $\Delta\bar{G}_{O_2}^\circ$ (1310 К, $x+y=0{,}176$) и $\Delta\bar{G}_{O_2}^\circ$ (1307 К, $x+y=0{,}139$) [10, 11].

Функции $\Delta\bar{S}_{O_2}^\circ(x)$, $\Delta\bar{H}_{O_2}^\circ(x)$ в узкой области составов $t_{ss}$ приближенно аппроксимировались линейными зависимостями, исходя из соответствующих свойств $O_2$ в $ZrO_{1,998}$(т) [25] и на границе $C_{ss}-C_{ss}+t_{ss}$ (расчет по модели). Поскольку индекс $x$ однозначно определяет соотношение CaO и $ZrO_2$ в $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ системы $t_{ss}+C_{ss}$, $C_{ss}+CaZr_4O_9$, $C_{ss}+Ca_6Zr_{19}O_{44}$ и $C_{ss}+CaZrO_3$ моновариантны. Поэтому давление кислорода в этих областях определялось по значениям $p_{O_2}$ на соответствующих границах раствора $C_{ss}$.

Интегральные функции образования $\Delta_fY^\circ(T,\ x)=\Delta_fY^\circ(T,\ Ca_xZr_{1-x}\cdot O_{2-x})$, где $(Y=H,\ S,\ G)$ определяются соотношениями

$$\Delta_fY^\circ(T,x)=\Delta_fY^\circ(T,ZrO_2)-\int_{z=0}^{x}(0{,}5\Delta\bar{Y}_{O_2}^\circ(T,z)-$$
$$-\Delta\bar{Y}_{Ca}^\circ(T,z)+\Delta\bar{Y}_{Zr}^\circ(T,z)dz.$$

Следуя принятому в модели отождествлению ионов кальция с дефектами циркониевой подрешетки, принималось соответствующее термодинамическое приближение

$$\Delta\bar{Y}_{Ca}^\circ(T,\ x)=\Delta\bar{Y}_{Zr}^\circ(T,\ x),\quad (Y=H,\ S), \tag{1}$$

то есть

$$\Delta_fY^\circ(T,x)=\Delta_fY^\circ(T,ZrO_2)-0{,}5\int_{z=0}^{x}\Delta\bar{Y}_{O_2}^\circ(T,z)\,dz. \tag{2}$$

Рассчитанные на основе функций образования цирконатов (2) и оксидов CaO [26], $ZrO_2$ [27] функции смешения, отвечающие реакции

$$xCaO(к)+(1-x)ZrO_2(к)=Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}, \tag{3}$$

представлены в табл. 1 ($\Delta S^{ex}=\Delta_{mx}S^\circ-\Delta_{mx}S^{id}$). Их величины указывают на слабое отклонение от идеальности в твердых растворах $CaO-ZrO_2$.

Для сравнения модельных и экспериментальных величин были вычислены активность $a_{CaO}$ (кДж·моль$^{-1}$) в области $C_{ss}+CaZrO_3$ ($RT\ln a_{CaO}$)

$-37(\pm1)-(4{,}8\pm1{,}9)\cdot10^{-3}T$ – эксперимент [6],

$-33{,}5-25{,}2\cdot10^{-3}T$ – расчет авторов данной работы, парциальное давление $p$ кальция над $CaCrO_3$, равное $(6{,}6\pm2{,}6)\cdot10^{-3}$ и $3{,}4\cdot10^{-3}$ при 2420 К (данные [7] и настоящей работы) и характеристики образования $CaCrO_3$ (к) при 298,15 К: $\Delta_fH^\circ=-1767$ и $-1769$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_fS^\circ=-288$ и 263 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ (данные [8, 26–28] и величины, рассчитанные авторами настоящей работы).

Активность CaO рассчитывалась по соотношению $RT\ln a_{CaO}=\Delta_rG^\circ$, где $\Delta_rG^\circ$ – изменение свободной энергии в реакции образования $CaZrO_3$ из CaO и насыщенного твердого раствора $Ca_\delta Zr_{1-\delta}O_{2-\delta}$ с $\delta=0{,}203$ согласно фазовой диаграмме

$$CaO(к)+1{,}684Ca_{0,203}Zr_{0,797}O_{1,797}(к)=1{,}342CaZrO_3(к). \tag{4}$$

Величина $\Delta_rG^\circ$ вычислялась по модельным значениям $\Delta_fY^\circ$ (1700 К, $x$) ($Y=H,\ S$, $x=0{,}203$ и 0,5) и характеристикам CaO(к) [26]. Парциальное давление Ca над $CaZrO_3$ рассчитывалось по модельным значениям $\Delta_rG^\circ$ реакции (4), $\Delta\bar{G}_{O_2}^\circ$ в области $C_{ss}+CaZrO_3$ и характеристикам Ca(г), CaO(г), CaO(к) [26], $O_2$(г), O(г) [29]. Величины $\Delta_rG^\circ$ (2420 К), $\Delta\bar{G}_{O_2}^\circ$ (2420 К) вычислялись на основе экстраполяции к $T=2420$ К слабо зави-

*Таблица 1*

**Функции смешения оксидов CaO (к) и $ZrO_2$ (к) по реакции (з)**

| $x$ | $-\Delta\overline{H}^{\circ}_{O_2}$ | $-\Delta\overline{G}^{0}_{O_2}$ | $-\overline{S}^{0}_{O_2}$ | $\Delta_{mx}S^{\circ}$ | $\Delta S^{ex}$ | $\Delta_{mx}H^{\circ}$ | $\Delta_{mx}G^{\circ}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | кДж·моль$^{-1}$ | | Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ | | | кДж·моль$^{-1}$ | |
| | | | 1500 К | | | | |
| 0,054 | 793 | 389 | 270 | 1,5 | −0,25 | −6,3 | −8,55 |
| 0,156 | 793 | 389 | 270 | 8,3 | 4,7 | −11,1 | −23,6 |
| 0,180 | 808 | 463 | 230 | 9,7 | 5,78 | −12,2 | −26,8 |
| 0,191 | 818 | 511 | 205 | 10,1 | 6,05 | −12,5 | −27,7 |
| 0,200 | 818 | 511 | 205 | 10,6 | 6,44 | −12,8 | −28,7 |
| | | | 2000 К | | | | |
| 0,045 | 765 | 100 | 333 | 0,95 | −0,58 | −5,7 | −7,6 |
| 0,095 | 765 | 100 | 333 | 6,0 | 3,39 | −8,6 | −20,6 |
| 0,120 | 775 | 155 | 310 | 8,3 | 5,25 | −10,1 | −26,7 |
| 0,140 | 783 | 206 | 289 | 10 | 6,63 | −11,1 | −31,1 |
| 0,160 | 792 | 267 | 263 | 11,4 | 7,74 | −12 | −34,8 |
| 0,180 | 805 | 349 | 228 | 12,5 | 8,58 | −13 | −38 |
| 0,203 | 831 | 500 | 166 | 13,2 | 9,01 | −13,7 | −40,1 |
| 0,500 | 831 | 500 | 166 | 18 | 12,24 | −21,6 | −57,6 |

*Таблица 2*

**Функции образования цирконатов кальция при 298,15 К**

| Цирконат | $-\Delta_f H^{\circ}$, кДж·моль$^{-1}$ | $-\Delta_f S^{\circ}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $CaZr_4O_9$ | 5080±40 | 803±20 |
| $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ | 25030±320 | 4040±120 |

сящих от температуры модельных значений $\Delta_f Y^{\circ}(T, x)$, $\Delta\overline{Y}_{O_2}{}^{\circ}(T, x)$ ($Y=H, S$). Функции образования $CaZrO_3$ при 298,15 К рассчитывались по модельным величинам при 1500 К теплоемкости и энтальпии цирконата [9] и характеристикам Ca [26], Zr [27], $O_2$(г) [29].

Сопоставление приведенных выше величин и сравнение вычисленных парциальных функций $O_2$ в $C_{ss}$ с данными [10, 11] позволили оценить погрешности функций образования $CaZr_4O_9$ и $Ca_6Zr_{19}O_{44}$. Энтальпия и энтропия образования этих соединений вычислялись по соответствующим модельным величинам при 1500—1600 К и пересчитывались к 298,15 К на основе характеристик Ca(к) [26], Zr(к) [27], $O_2$(г) [29] и значений $H^{\circ}(T) - H^{\circ}$ (298,15 К), $S^{\circ}(T) - S^{\circ}$ (298,15 К) ($T$=1500, 1600 К) для $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ ($x$=0,2 и 0,24). Изменение энтальпии и энтропии цирконатов оценивалось двумя способами, давшими практически совпадающие результаты: интерполяцией между соответствующими величинами $ZrO_2$ [27], $CaZrO_3$ [9] и по правилу аддитивности, исходя из характеристик CaO(к) [26] и $ZrO_2$(к) [27] (табл. 2).

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Показана применимость статистической модели [12, 13] бинарных нестехиометрических систем для расчета термодинамических свойств цир-

конатов $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$, рассматриваемых в качестве дефектной структуры $ZrO_{2-x}$.

2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных термодинамических характеристик цирконатов указывает на существенность кулоновского взаимодействия точечных дефектов, корректность отождествления ионов кальция с локализованными электронными дефектами циркониевой подрешетки и соответствующего термодинамического приближения (1), которое в большей мере оправдывается для энтальпии, чем для энтропии.

3. Рассчитаны функции смешения, указывающие на слабое отклонение от идеальности в системе $CaO - ZrO_2$ и впервые вычислены энтальпия и энтропия образования $CaZr_4O_9$ и $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ (табл. 3).

**Список литературы**


1. *Hellmann J. R., Stubican V. S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 4. P. 260.
2. *Hangas J., Mitchell T. E., Heuer A. H.* // Advances in ceramics. Columbus Ohio: Amer. Ceram. Soc. Inc. 1984. V. 12. P. 107–117.
3. *Pizzini S., Morlotti R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. Pt 9. P. 1601.
4. *Хекимо Ю.* Термодинамические исследования некоторых термоэмиссионных материалов на основе окислов щелочноземельных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1977. 20 с.
5. *Левицкий В. А., Хекимов Ю., Нарчук П. Б., Герасимов Я. И.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2553.
6. *Нарчук П. Б.* Исследование термодинамических свойств некоторых фаз в системах на основе двуокиси циркония, гафния, тория и окислов щелочноземельных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982. 24 с.
7. *Белов А. Н., Лопатин С. И., Семенов Г. А.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Л.: Наука, 1982. С. 19.
8. *Львова А. С., Федосьев Н. Н.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 1. С. 28.
9. *Гвеселиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Омиадзе Н. С. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 6. С. 991.
10. *Грановская Ж. В., Васильева И. А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 891.
11. *Грановская Ж. В., Васильева И. А.* // Там же. 1985. Т. 59. № 2. С. 329.
12. *Васильева И. А., Рогацкий А. Л.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 537.
13. *Рогацкий А. Л., Васильева И. А., Томберг С. Э.* // Там же. 1988. Т. 29. № 2. С. 152.
14. *Atlas L. M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. № 1. P. 91.
15. *Rees A. L. G.* // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. Pt 4. P. 335.
16. *Рогацкий А. Л., Томберг С. Э., Китаин М. М., Васильева И. А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 466.
17. *Рогацкий А. Л.* // Работы по физической химии. Л.: НПО ГИПХ. 1988. С. 14–20.
18. *Hund F.* // Z. Phys. Chem. 1952. B. 199. Ht 1/3. S. 142.
19. *Kingery W. D., Pappis J., Doty M. E., Hill D. S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 8. P. 39.
20. *Tien T. Y., Subbarao E. C.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 4. P. 1041.
21. *Morinaga M., Cohen J. B., Faber Jr. J.* // Acta Cryst. Sect. A. 1979. V. 35. Pt 5. P. 789.
22. *Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Техтеоретиздат, 1950. 968 с.
23. *Stubican V. S., Ray S. P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 11/12. P. 534.
24. *Guntherschultze A., Keller F.* // Z. Physik. 1932. B. 75. № 1. S. 78.
25. *Васильева И. А., Грановская Ж. В.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 775.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. в 4-х т. // Под ред. Л. В. Гурвича и др. М.: Наука, 1981. Т. 3.
27. Там же. 1982. Т. 4.
28. Термодинамические константы веществ/Под ред. В. А. Медведева и др. М.: Наука, 1979. Вып. 9.
29. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. в 4-х т./Под ред. Л. В. Гурвича и др. М.: Наука, 1981. Т. 1.



Государственный институт прикладной химии
Ленинград

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



Поступила в редакцию
6.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.11

© 1991 г.

*Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д.*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $CoO_2^-$ И $NiO_2^-$ МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральной регистрацией отрицательных ионов применен для измерения констант равновесия с участием отрицательных ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$. Определены энтальпии образования $\Delta_f H_0^0(CoO_2^-) = -148{,}5 \pm 10{,}9$ кДж/моль, $\Delta_f H_0^0(NiO_2^-) = -124{,}6 \pm 8{,}9$ кДж/моль.

Данная работа посвящена определению термодинамических характеристик газофазных отрицательных ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$. Интерес к подобным объектам возникает при рассмотрении механизмов гетерогенного катализа [1—3] и процессов обратимого связывания кислорода [4, 5]. Ранее ионы $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ наблюдали при вторичной ионной эмиссии [6, 7] и искровом разряде [8]. Ионы $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ образуются при растворении CoO и NiO в основных расплавах сульфата натрия [9]. Термодинамические характеристики этих ионов не известны.

Одной из возможных областей использования ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ видится определение с их помощью термодинамической активности оксидов CoO и NiO в высокотемпературных системах. Так, исследование ионно-молекулярных равновесий с участием $NiO_2^-$ позволило найти активность оксида никеля в гетерогенной системе $NiO - NiCr_2O_4$ и определить энергию Гиббса образования шпинели $NiCr_2O_4$ [10].

Работа выполнена на масс-спектрометре МХ-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [11, 12]. Исследуемые системы испаряли из платинового тигля (диаметр 12 мм, высота 12 мм, диаметр эффузионного отверстия 0,5—1,2 мм). Температуру определяли термопарой Pt — Pt/Rh (10%) с точностью ±4 К. Ионные токи измеряли канальным электронным умножителем ВЭУ-6. Исходные препараты NiO, $Co_3O_4$ — марки «ч. д. а.», остальные — «х. ч.». Оксид кобальта получали при прокаливании $Co_3O_4$ при 1000° С. Более подробно описание прибора и проведение эксперимента дано в [10—12].

*Измерение констант равновесий с участием ионов* $CoO_2^-$ *и* $NiO_2^-$. Отрицательные ионы $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ получены при испарении оксидов CoO и NiO в присутствии небольших добавок сульфата или хромата калия. Исследуемые системы и зарегистрированные масс-спектры отрицательных ионов приведены в табл. 1. Роль добавки соли щелочного металла заключается в повышении концентрации электронов над оксидами кобальта и никеля, что приводит к созданию измеримых концентраций $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$. Этот вопрос обсужден более подробно в конце статьи.

*Таблица 1*

**Масс-спектры отрицательных ионов в относительных единицах при 1300 К**

| Система | Опыт | Интенсивности ионных токов [а] |
|---|---|---|
| $NiO - K_2SO_4$ | 1 | $SO_2^-$ (730), $SO_3^-$ (1000), $SO_4^-$ (12), $KSO_4^-$ (500) |
| 96,0 : 4,0 | | $K_3S_2O_8^-$ (12), $NiO_2^-$ (40), $PtO_2^-$ (2,7) |
| $NiO - K_2SO_4$ | 2 [б] | $SO_2^-$ (26), $SO_3^-$ (50), $NiO_2^-$ (100), |
| 65,0 : 35,0 | | $PtO_2^-$ (8,1) |
| $NiO - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$ | 3 [в] | $CrO_3^-$ (100 000), $CrO_4^-$ (36), $Cr_2O_6^-$ (52), |
| 92,0 : 3,0 : 5,0 | | $NiO_2^-$ (1,3) |
| $NiO - NiCr_2O_4 - K_2SO_4$ | 4 | $CrO_3^-$ (100 000), $CrO_4^-$ (22), $Cr_2O_6^-$ (28), |
| 31,9 : 60,3 : 7,8 | | $NiO_2^-$ (2,0) |
| $CoO - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$ | 5 | $CrO_3^-$ (100 000), $CrO_4^-$ (43), $Cr_2O_6^-$ (17), |
| 94,4 : 3,1 : 2,5 | | $CoO_2^-$ (6, 9) |
| $CoO - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$ | 6 | $CrO_3^-$ (100 000), $CrO_4^-$ (58), $Cr_2O_6^-$ (19), |
| 94,4 : 3,0 : 2,6 | | $CoO_2^-$ (9,1) |

[а] — приведены интенсивности ионных токов, измеренных электронным умножителем и соответствующие изотопам $^{32}S$, $^{39}K$, $^{52}Cr$, $^{58}Ni$, $^{195}Pt$; [б] — масс-спектр при 1387 К; [в] — масс-спектр при 1344 К.

В экспериментах 1 и 2 также наблюдали отрицательный ион $PtO_2^-$, образование которого связано с тем, что испарение систем проводилось из платинового тигля. Результаты эксперимента 1, относящиеся к измерению констант равновесия с участием $PtO_2^-$, приведены в [13]. Эксперименты 3 и 4 помимо определения констант равновесия с участием $NiO_2^-$ использованы для определения энергии Гиббса образования $NiCr_2O_4$. Соответствующие расчеты приведены в [10].

Рассчитаны константы равновесия реакций

$$K_2SO_4(\text{тв, ж}) + NiO_2^- + SO_3^- = NiO(\text{тв}) + 2KSO_4^-, \quad (1)$$

$$NiO(\text{тв}) + PtO_2^- + SO_2^- = Pt(\text{тв}) + NiO_2^- + SO_3^-, \quad (2)$$

$$NiO(\text{тв}) + {}^3/_2CrO_3^- = {}^1/_2Cr_2O_3(\text{тв}) + NiO_2^- + {}^1/_2CrO_4^-, \quad (3)$$

$$CoO(\text{тв}) + {}^3/_2CrO_3^- = {}^1/_2Cr_2O_3(\text{тв}) + CoO_2^- + {}^1/_2CrO_4^-. \quad (4)$$

Отношение парциальных давлений ионов вычислено из измеренных ионных токов по соотношению [11, 12]

$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I(A^-)}{I(B^-)} \frac{M(A^-)}{M(B^-)} \frac{i(B^-)}{i(A^-)}$$

где $I$ — интенсивность ионного тока, измеренного на электронном умножителе; $M$ — масса иона; $i$ — содержание измеряемого изотопа.

Активность сульфата калия в эксперименте 1 определена по формуле

$$a(K_2SO_4) = \frac{p(K_3S_2O_8^-)}{p(KSO_4^-)} \frac{1}{K^\circ(5)}$$

где $K^\circ(5)$ — известная из данных [11] константа равновесия реакции

$$K_2SO_4(\text{тв}) + KSO_4^- = K_3S_2O_8^-, \quad (5)$$

$$\ln K^\circ(5) = -2598/T - 0{,}493 \quad (T = 1190 \div 1330 \text{ К}).$$

Активность оксида хрома в экспериментах 3—6 определена по соотношению

$$a(Cr_2O_3) = \frac{p(CrO_3^-)\,p^2(Cr_2O_6^-)}{p^3(CrO_4^-)} \frac{1}{K^\circ(6)}$$

где $K^\circ(6)$ — константа равновесия реакции

$$Cr_2O_3(\text{тв}) + 3CrO_4^- = 2Cr_2O_6^- + CrO_3^-, \qquad (6)$$

$$\ln K^\circ(6) = 9734/T + 3{,}28 \quad (T = 1163 \div 1515 \text{ К}) \ [10].$$

Активность платины в эксперименте 2 считали равной единице, так как испарение проводили из платинового тигля.

Во всех экспериментах активности оксида никеля и оксида кобальта приняты равными единице. По имеющимся данным [14] активность оксида никеля, находящегося в равновесии со шпинелью $NiCr_2O_4$, составляет 0,97. Растворимость CrO в CoO составляет лишь 1 ат.% [15]. Отклонения от стехиометричности оксида кобальта также незначительны [16], в условиях эксперимента ($T = 1300$ К, $p(O_2) \approx 10^{-3}$ Па) величина $x$ в $Co_{1-x}O$ имеет порядок $10^{-4}$.

В ходе эксперимента добавка сульфата и хромата калия почти полностью испарялась (интенсивности ионных токов уменьшались вплоть до фоновых). Тем не менее, отношение измеряемых ионных токов в пределах ошибки воспроизводимости оставалось постоянным. Это также подтверждает предположение, что активности CoO и NiO близки к единице.

После подстановки выражений для активностей конденсированных фаз в константу равновесия и при переходе от парциальных давлений к ионным токам получены расчетные формулы для констант равновесия реакций (1)—(4)

$$\ln K^\circ(1) = \ln \frac{I^3(KSO_4^-)}{I(SO_3^-)\,I(NiO_2^-)\,I(K_3S_2O_8^-)} + \ln K^\circ(5) - 0{,}301,$$

$$\ln K^\circ(2) = \ln \frac{I(NiO_2^-)\,I(SO_3^-)}{I(SO_2^-)\,I(PtO_2^-)} - 1{,}405,$$

$$\ln K^\circ(3) = \ln \frac{I(NiO_2^-)\,I(Cr_2O_6^-)}{I(CrO_4^-)\,I(CrO_3^-)} - \frac{1}{2}\ln K^\circ(6) + 0{,}809,$$

$$\ln K^\circ(4) = \ln \frac{I(CoO_2^-)\,I(Cr_2O_6^-)}{I(CrO_4^-)\,I(CrO_3^-)} - \frac{1}{2}\ln K^\circ(6) + 0{,}434.$$

Полученные значения констант равновесия реакций (1)—(4) представлены в табл. 2—5.

Следует отметить, что равновесие между серосодержащими ионами и $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ устанавливалось труднее, чем с хромсодержащими ионами. Это проявилось в том, что в ряде экспериментов, подобных эксперименту 1 ($NiO - K_2SO_4$) был сравнительно большой разброс в отношении ионных токов, необходимых для расчета константы равновесия реакции (1). В случае системы $CoO - K_2SO_4$ отрицательный ион $CoO_2^-$ вообще не был зарегистрирован.

*Энергия Гиббса образования* $CoCr_2O_4$ *из оксидов.* В экспериментах 3—6 образуются гетерогенные системы $MeO - MeCr_2O_4$ (Me=Co, Ni), где активности MeO и $MeCr_2O_4$ равны единице [14, 15]. В этом случае измерен-

*Таблица 2*

**Константы равновесия реакции (1), определенные в эксперименте № 1**

| $T$, К | $\ln K_1$ | $s_i$ | $n_i$ | $\ln K°(1)$ | $-\Delta_r H_0°(1)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| 1210 | 6,78 | 0,06 | 2 | 3,84 | 71,2 |
| 1255 | 6,03 | 0,24 | 6 | 3,17 | 68,3 |
| 1300 | 5,53 | 0,07 | 2 | 2,74 | 67,8 |
| 1328 | 5,35 | 0,04 | 2 | 2,60 | 68,7 |

$\ln K_1 = \ln \frac{I^3(KSO^-_4)}{I\,(SO^-_3)\,I\,(NiO^-_2)\,I\,(K_3S_2O_8^-)}$, $s_i$ — вычисленное стандартное отклонение отдельного измерения, $n_i$ — число измерений.

*Таблица 3*

**Константы равновесия реакции (2), определенные в эксперименте № 2**

| $T$, К | $\ln K_1$ | $s_i$ | $n_i$ | $\ln K°(2)$ | $-\Delta_r H_0°(2)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| 1255 | 2,42 | – | 1 | 1,02 | 17,7 |
| 1387 | 3,17 | 0,22 | 5 | 1,77 | 29,1 |
| 1430 | 3,58 | 0,31 | 4 | 2,17 | 35,0 |

$\ln K_1 = \ln \frac{I\,(NiO^-_2)\,I\,(SO_3^-)}{I\,(SO_2^-)\,I\,(PtO_2^-)}$.

*Таблица 4*

**Константы равновесия реакции (3), определенные в экспериментах № 3 и 4**

| $T$, К | $-\ln K_1$ | $s_i$ | $n_i$ | $-\ln K°(3)$ | $\Delta_r H_0°(3)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| | | эксперимент № 3 | | | |
| 1344 | 10,91 | 0,14 | 3 | 15,37 | 163,6 |
| 1430 | 9,93 | 0,20 | 2 | 14,17 | 159,7 |
| 1473 | 9,94 | 0,41 | 4 | 14,07 | 163,4 |
| 1515 | 9,46 | 0,32 | 4 | 13,50 | 161,0 |
| | | эксперимент № 4 | | | |
| 1255 | 11,01 | – | 1 | 15,72 | 156,6 |
| 1291 | 10,83 | 0,18 | 6 | 15,43 | 157,8 |
| 1300 | 10,57 | 0,43 | 2 | 15,15 | 155,9 |
| 1326 | 10,85 | 0,24 | 7 | 15,62 | 161,2 |
| 1413 | 10,23 | 0,40 | 4 | 14,51 | 161,8 |
| 1448 | 9,52 | 0,55 | 3 | 13,71 | 156,2 |
| 1473 | 9,33 | 0,16 | 5 | 13,46 | 155,9 |
| 1515 | 8,89 | 0,10 | 2 | 12,93 | 153,8 |

$\ln K_1 = \ln \frac{I(NiO^-_2)\,I(Cr_2O^-_6)}{I(CrO^-_4)\,I(CrO_3^-)}$.

*Таблица 5*

**Константы равновесия реакции (4), определенные в экспериментах № 5 и 6**

| $T$, К | $-\ln K_1$ | $s_i$ | $n_i$ | $-\ln K°(4)$ | $\Delta_r H°_0(4)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| | | эксперимент № 5 | | | |
| 1300 | 10,83 | 0,07 | 2 | 15,78 | 138,7 |
| 1344 | 10,38 | 0,13 | 2 | 15,20 | 136,6 |
| 1387 | 10,24 | 0,30 | 5 | 14,95 | 137,8 |
| | | эксперимент № 6 | | | |
| 1209 | 10,67 | 0,07 | 3 | 15,90 | 130,9 |
| 1255 | 10,60 | 0,13 | 9 | 15,69 | 133,3 |
| 1300 | 10,43 | 0,07 | 7 | 15,38 | 134,4 |
| 1344 | 10,56 | 0,20 | 2 | 15,39 | 138,7 |
| 1387 | 10,11 | 0,53 | 2 | 14,83 | 136,4 |

$$\ln K_1 = \ln \frac{I(CoO_2^-)\, I(Cr_2O^-_6)}{I(CrO_4^-)\, I(CrO^-_3)} .$$

*Таблица 6*

**Энергия Гиббса образования хромита кобальта из оксидов ($-\Delta_r G°$ (7), кДж/моль)**

| $T$, К | Эксперимент | Данная работа | [17] | [18] | [19] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1209 | 6 | 41,5 | 49,3 | | 51,8 |
| 1255 | 6 | 42,4 | 48,9 | | 50,7 |
| 1300 | 5 | 44,1 | 48,6 | 47,3 | 49,6 |
| 1300 | 6 | 46,4 | | | |
| 1344 | 5 | 42,1 | 48,2 | 46,8 | 48,6 |
| 1344 | 6 | 46,0 | | | |
| 1387 | 5 | 42,8 | 47,8 | 46,4 | 47,2 |
| 1387 | 6 | 52,7 | | | |

ная активность оксида хрома в этих системах позволяет рассчитать энергию Гиббса реакции

$$MeO(тв) + Cr_2O_3(тв) = MeCr_2O_4(тв), \qquad (7)$$

$$\Delta_r G°(7) = RT \ln a(Cr_2O_3)$$

Соответствующие результаты для $NiCr_2O_7$ приведены в [10], а в табл. 6 даны энергии Гиббса для $CoCr_2O_4$. Полученные нами данные удовлетворительно согласуются с литературными [17—19]. Это подтверждает достижение равновесия в этих экспериментах.

*Расчет термодинамических функций ионов* $CoO_2^-$ *и* $NiO_2^-$. При расчетах энтальпий реакций из данных по константам равновесия необходимы значения приведенной энергии Гиббса Ф°. Для ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ значения $\Phi_T°$ рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор».

В работах [20, 21] методом ИК-спектроскопии исследованы продукты реакции Ni и $O_2$ в аргоновой матрице. Показано, что молекула $NiO_2$ имеет

циклическое строение (симметрия $C_{2v}$), как и аналогичные соединения других элементов VIII-ой группы ($PtO_2$, $PdO_2$) [20]. Определены частоты нормальных колебаний $\nu_1$=966, $\nu_2$=504 см$^{-1}$ [20], $\nu_1$=1071, $\nu_2$<400 см$^{-1}$ [21]. Квантово-химический расчет [22] также свидетельствует о наибольшей устойчивости циклического изомера (основное электронное состояние $^1A_1$, $R$(Ni—O)=0,188 нм, $R$(O—O)=0,140 нм).

Для иона $CoO_2^-$ выполнен полуэмпирический расчет [1], из которого следует, что наиболее устойчивой конфигурацией является циклическая (симметрия $C_{2v}$, основное электронное состояние $^1A_1$). Межатомные расстояния равны $R$(Co—O)=0,201 нм, $R$(O—O)=0,134 нм. Отметим, что структуры ионов $CoO_2$ и $CoO_2^-$ по данным полуэмпирического расчета [1] совпадают, а межатомные расстояния отличаются незначительно.

На основе имеющихся данных принято, что ионы $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ имеют циклическую структуру ($\sigma$=2, $g_0$=1), $R$(Co—O)=0,201 нм, $R$(O—O)=0,134 нм, $I_AI_BI_C$=439 г$^3$·см$^6$ [1]; ($\sigma$=2, $g_0$=2), $R$(Ni—O)=0,188 нм, $R$(O—O)=0,140 нм, $I_AI_BI_C$=347 г$^3$·см$^6$ [22], и характеризуются частотами нормальных колебаний 1018±100, 450±100, 600±110 и 1018±60, 450±60, 588±110 см$^{-1}$ соответственно. Значения $\nu_1$ и $\nu_2$ для $CoO_2^-$ приняты равными этим частотам в $NiO_2^-$, поскольку соединения кобальта и никеля имеют близкие частоты, величина $\nu_3$ оценена путем сравнительного анализа частот для ди- и монооксидов щелочных металлов [23] и оксидов CoO и NiO [24].

Погрешность определения приведенной энергии Гиббса рассчитана по закону распространения ошибок. В нее вошли погрешность частот нормальных колебаний, погрешность произведения главных моментов инерции (50%) и погрешность приближения «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» (5% от вклада колебательной составляющей). Результирующие погрешности величин Ф° при 1200 К составляли 4,4 и 3,5 Дж/моль·К для $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ соответственно.

*Определение энтальпий реакций и энтальпий образования ионов* $CoO_2^-$ *и* $NiO_2^-$. Из констант равновесия реакций (1)—(4) с использованием приведенных энергий Гиббса веществ (табл. 7, 8) по III-ему закону термодинамики определены энтальпии реакций (табл. 2—5). В качестве рекомендованных значений взяты средние энтальпии реакций $\Delta H_m^\circ(1)$=−68,8±22,2 (±1,4) кДж/моль, $\Delta H_m^\circ(2)$=−29,9±13,5 (±7,2) кДж/моль, $\Delta H_m^\circ(3)$=159,4±11,6 (±1,9) кДж/моль, $\Delta H_m^\circ(4)$=134,9±11,7 (±0,9) кДж/моль. Приведены полные погрешности, включая ошибку воспроизводимости (приведена в скобках), и погрешность Ф° соединений. На основе найденных значений энтальпий реакций, с использованием энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (см. табл. 8), рассчитали $\Delta_f H_0^\circ(CoO_2^-)$=−148,5±10,9 кДж/моль, $\Delta_f H_0^\circ(NiO_2^-)$=−124,6±8,9 кДж/моль.

При расчете погрешности энтальпий образования обычно используют закон распространения ошибок и учитывают полные погрешности энтальпий реакций и энтальпий образования веществ, участвующих в реакции. В данном случае этот метод привел бы к завышению оценки погрешности (±19 и ±15 кДж/моль соответственно). Энтальпии образования ионов $SO_3^-$, $KSO_4^-$, $CrO_3^-$, $CrO_4^-$, $PtO_2^-$ получены при решении переопределенной системы уравнений [13, 25], и их погрешности коррелированы между собой и с погрешностями приведенных энергий Гиббса этих ионов, а также с погрешностями энтальпий образования и Ф° сульфата калия и $SO_2^-$. Для учета этой корреляции применен подход, описанный в работе [13]. Приведена полная погрешность, включая погрешность воспроизводимо-

*Таблица 7*

**Исходные термодинамические величины**

| Соединение | $-\Delta_f H_0°$, кДж/моль | Ф°, Дж/моль·К | | | Ссылка |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1000 К | 1200 К | 1400 К | |
| $K_2SO_4$(тв, ж) | 1427,2±0,5 | 231,6 | 260,8±1,6 | 288,0 | [26] |
| NiO(тв) | 237,3±0,6 | 58,1 | 66,4±1,7 | 73,8 | [27] [a] |
| CoO(тв) | 237,8±1,3 | 70,8 | 79,6±1,7 | 87,3 | [27] [a] |
| $Cr_2O_3$(тв) | 1134,8±2,0 | 125,1 | 143,8±1,3 | 160,2 | [26] |
| Pt(тв) | 0 | 49,6 | 54,2±0,5 | 58,3 | [28] |
| $SO_2^-$ | 400,1±3,5 | 269,3 | 277,9±1,5 | 285,4 | [25] |
| $SO_3^-$ | 602±6 | 288,2 | 299,4±3,7 | 309,3 | [25] |
| $KSO_4^-$ | 992±12 | 360,2 | 378,1±7,8 | 394,0 | [25] |
| $CrO_3^-$ | 669±9 | 299,3 | 311,5±4,0 | 322,1 | [25] |
| $CrO_4^-$ | 781±11 | 318,9 | 333,6±5,8 | 346,5 | [25] |
| $PtO_2^-$ | 66±18 | 294,9 | 303,8±4,9 | 311,5 | [13] |

[a] Банк данных ИВТАН-ТЕРМО (версия 1986 года).

*Таблица 8*

**Термодинамические функции ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ (Ф°, Дж/моль·К; $H°_T - H°_0$, кДж/моль)**

| $T$, К | Ф° | $H_T° - H_0°$ | Ф° | $H_T° - H_0°$ |
|---|---|---|---|---|
| | $CoO_2^-$ | | $NiO_2^-$ | |
| 298 | 223,7 | 11,1 | 228,5 | 11,1 |
| 400 | 235,0 | 15,9 | 239,8 | 15,9 |
| 600 | 251,9 | 26,1 | 256,7 | 26,2 |
| 800 | 264,8 | 36,9 | 269,7 | 37,0 |
| 1000 | 275,3 | 48,1 | 280,2 | 48,1 |
| 1200 | 284,2 | 59,3 | 289,1 | 59,4 |
| 1400 | 291,9 | 70,7 | 296,8 | 70,8 |
| 1600 | 298,7 | 82,2 | 303,6 | 82,2 |
| 1800 | 304,8 | 93,7 | 309,7 | 93,7 |
| 2000 | 310,3 | 105,2 | 315,2 | 105,2 |

сти, погрешность энтальпий образования ключевых соединений и погрешность Ф°.

Найденные нами энтальпии образования ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ в совокупности со справочными данными в кДж/моль ($\Delta_f H_0°(O)=246{,}8$, $\Delta_f H_0°(O^-)=105{,}6$, $\Delta_f H_0°(O_2^-)=-42{,}5$ кДж/моль [26], $\Delta_f H_0°(Co)=424{,}0$, $\Delta_f H_0°(Ni)=426{,}0$, $\Delta_f H_0°(CoO)=285{,}8$, $\Delta_f H_0°(NiO)=302{,}8$ [27] (версия 1986 года), $EA(Co)=63{,}8$, $EA(Ni)=111{,}5$ [29], $\Delta_f H_0°(CoO_2)<142\pm29$ [30]) позволили рассчитать $EA(CoO_2)<291$ кДж/моль и энергии связей (в кДж/моль) $D(Co-O)=385$, $D(Ni-O)=370$, $D(CoO-O)>391$, $D(Co-O_2)>282$, $D(CoO-O^-)=540$, $D(NiO-O^-)=533$, $D(Co-O_2^-)=530$, $D(Ni-O_2^-)=508$, $D(Co^--O_2)=509$, $D(Ni^--O_2)=439$.

*Влияние хромата калия на концентрацию ионов* $CoO_2^-$. Как уже отмечалось, добавка сульфата или хромата калия приводит к появлению измеримых концентраций ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ в парах оксидов кобальта и ни-

келя. Покажем механизм действия добавки на модельном расчете, основанном на условии конгруэнтности испарения и электронейтральности пара. Необходимые константы равновесия реакций рассчитаны из данных [26, 27]. Все результаты приведены при 1400 К.

Оксид кобальта при испарении диссоциирует на кобальт и кислород

$$CoO(тв) = Co + {}^1/_2O_2, \quad p(Co) = 2p(O_2) = 1{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}.$$

Атомы кобальта ионизируются

$$Co = Co^+ + e, \quad p(e) = p(Co) = 1{,}8 \cdot 10^{-13} \text{ Па}.$$

Концентрация отрицательных ионов $O^-$ и $O_2^-$ при этом пренебрежимо мала. Отметим, что расчет концентрации электронов над оксидом кобальта, исходя из работы выхода $\varphi = 4{,}5 \div 5$ эВ [31], приводит к близкому значению $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ Па. В этих условиях парциальное давление ионов $CoO_2^-$ составляет $9{,}0 \cdot 10^{-18}$ Па, что существенно ниже предела чувствительности.

При добавлении хромата калия в парах системы появляются атомы калия и давление кислорода несколько возрастает

$$K_2CrO_4(тв) = {}^1/_2Cr_2O_3(тв) + {}^5/_4O_2 + 2\,K, \quad p(K) = {}^8/_5p(O_2) = 0{,}46 \text{ Па}.$$

Калий ионизируется

$$K = K^- + e, \quad p(K) = p(e) = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}.$$

В этих условиях концентрация электронов возрастает на восемь порядков и концентрация ионов $CoO_2^-$ становится измеримой.

### Список литературы


1. *Hernandez A., Ruette F., Ludena E. V.* // J. Molec. Cat. 1987. V. 39. N 1. P. 21.
2. *Plateko E. E., Spoto G., Coluccia S., Zecchina A.* // Langmuir. 1987. V. 3. N 2. P. 291.
3. *Itai P., Siegbahn P., Wanlgren U.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 11. P. 6791.
4. *Vaska L.* // Acc. Chem. Res. 1976. V. 9. N 5. P. 175.
5. *Gubelmann M. H., Williams A. F.* // Structure and bonding. 1983. V. 55. P. 1.
6. *Plog C., Wiedmann A., Benninghoven A.* // Surf. Sci. 1977. V. 67. N 2. P. 565.
7. *Pivin J. C., Roques-Garmes C., Slodzian G. S.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1979. V. 31. N 4. P. 293.
8. *Middleton R.* // Nucl. Instrum. Methods. 1977. V. 144. N 3. P. 373.
9. *Gupta D. K., Rapp R. A.* // J. Elektrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 2194.
10. *Rudnyi E. B., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.* // J. Chem. Therm. In press.
11. *Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М.* // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 2. С. 291.
12. *Rudny E. B., Sidorov L. N., Kuligina L. A., Semenov G. A.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1985. V. 64. N 2. P. 95.
13. *Рудный Е. Б., Кузнецова О. В., Кайбичева Е. А., Сидоров Л. Н.* // Теплофизика высоких температур. В печати.
14. *Davies H., Smeltzer W. W.* // J. Elektrochem. Soc. 1974. V. 121. P. 543.
15. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник/Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, 1988. Вып. 5. Т. 4. 346 с.
16. *Nowothy J., Recas M.* // J. Amer. Cer. Soc. 1989. V. 72. N 7. P. 1199.
17. *Barin I., Knacke D.* Thermochemical properties of inorganic substances. B.; Heidelberg; N. Y.: Springer Verlag, 1971.
18. *Ленев Л. М., Новохатский И. А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 9. С. 2030.
19. *Tretjakov J. D., Schmalzried H.* // Ber. Bunsenges. 1965. B. 69. N 5. S. 396.
20. *Huber H., Klotzbucher W., Ozin G. A., Wander Voet A.* // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 2722.
21. *Серебренников Л. В., Мальцев А. А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 5. С. 464.

22. *Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Strich A.* // Chem. Phys. 1985. V. 97. N 2–3. P. 287.
23. *Lamoreaux R. H., Hildenbrand D. L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. N 1. P. 151.
24. *Pedley J. B., Marshall E. M.* // Ibid. 1983. V. 12. N 4. P. 967.
25. *Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.* // J. Chem. Therm. 1989. V. 21. N 3. P. 247.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979.
27. *Гурвич Л. В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
28. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio: Metals Park, 1973.
29. *Hotop H., Lineberger W. C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. N 3. P. 731.
30. *Jacobson D. B., Freiser B. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 1. P. 27.
31. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства веществ. Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 340 с.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.51

© 1991 г.

*Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н., Чепурных В. Н.*

# ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АНИОНА $TiF_5^-$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения с применением комбинированного ионного источника изучены равновесия в газовой фазе: $TiF_4+MF_4^-=TiF_5^-+MF_3$, M=Fe, V, Al. Определены значения $\Delta_r H_0^\circ$, равные 92,0±1,0; 69,5±4,3; 126,8 кДж/моль соответственно.

Рассчитана энергия диссоциации связи $D_0^0(TiF_4-F^-)=360\pm22$ кДж/моль; получены оценки для $D_0^0(TiF_3-F^-)=390$ кДж/моль и $EA(TiF_4)=2{,}5$ эВ.

Термодинамические свойства газообразных тетрафторидов элементов подгруппы титана — Ti, Zr и Hf — хорошо изучены [1, 2]. Установлено, что существуют также субфториды этих элементов — моно-, ди- и трифториды, для которых определены их энтальпии образования и соответственно энергии последовательного разрыва связей (M—F), где M= =Ti, Zr, Hf [3—6]. Имеются сведения о ионной составляющей насыщенного пара над системами с участием $ZrF_4$ и $HfF_4$, получены термохимические характеристики для отрицательных ионов $MF_5^-$, $M_2F_9^-$, которые свидетельствуют о высокой стабильности $ZrF_5^-$ и $HfF_5^-$ в газовой фазе [7, 8].

Цель настоящей работы — исследование ионно-молекулярных равновесий в газовой фазе с участием $TiF_4$ и $TiF_5^-$. В качестве стандартных веществ в этих реакциях использовали трифториды V, Fe и Al, для которых в литературе имеются данные об энергиях разрыва связей ($MF_3-F^-$) [9—11].

Тетрафторид титана — легколетучее вещество, согласно [2], уже при 559 К его давление насыщенного пара составляет 1 атм, что делает крайне неудобным его использование в экспериментах с ячейкой Кнудсена. Поэтому в настоящей работе источником $TiF_4$ в газовой фазе служили соединения $BaTiF_6$ и $TiF_3$. Как показано в нашей работе, комплексная соль $BaTiF_6$ образует $TiF_4$ при ее термическом разложении.

В работе [4] установлено, что испарение $TiF_3$, как и других субфторидов элементов IVБ группы, носит сложный характер. При нагревании помимо сублимации в виде молекул $TiF_3$ происходит также диспропорционирование по схеме:

$$(2+n)TiF_3(г)=TiF_4(г)+[TiF_2+nTiF_3]\ \text{(тв. р-р)}, \qquad (1)$$

причем давление $TiF_4$ превышает $p_{TiF_3}$. О наличии молекулы $TiF_4$ в паре свидетельствовали, во-первых, присутствие иона $TiF_4^+$, а во-вторых, измеренные значения потенциалов появления ионов $TiF_n^+$ ($n=0\div4$). Потен-

циалы появления ионов, образованных из молекулы $TiF_3$, удалось определить только при 952 К, когда в твердой фазе образуется система $TiF_2$+Ti. В этих условиях на кривых эффективности ионизации для ионов $TiF_n^+$ ($n$=0÷3) был виден характерный излом кривой, свидетельствующий о двух источниках происхождения указанных ионов — молекулах $TiF_4$ и $TiF_3$.

Образование твердых растворов, дефицитных по фтору, доказано применением эффузионно-торзионных измерений молекулярных масс образцов. Установлено, что когда в твердой фазе достигается соотношение Ti/F=$^1/_2$, испарение $TiF_3$ идет по уравнениям:

$$TiF_2(тв) = {}^1/_2Ti(тв) + {}^1/_2TiF_4(г), \quad (2)$$

$$TiF_2(тв) = {}^1/_3Ti(тв) + {}^2/_3TiF_3(г). \quad (3)$$

Для определения энтальпии образования $TiF_3$(г) использовали реакцию

$$ {}^3/_4TiF_4(г) + {}^1/_4Ti(тв) = TiF_3(г), \quad (4)$$

полученную как линейная комбинация реакций (2) и (3), термохимические данные для $TiF_4$ были взяты из справочника [2].

## Экспериментальная часть

Эксперименты по измерению констант газофазовых равновесий с участием отрицательных ионов проводили на масс-спектрометре МИ-1201, снабженном комбинированным ионным источником. Описание устройства, принципа работы источника можно найти в [12]. Препараты $BaTiF_6$ и $TiF_3$ синтезировали в нашей работе по следующим методикам. Фоторотитанат бария получали взаимодействием растворов ацетата бария и титана во фтористоводородной кислоте (pH=2). Осадок промывали разбавленным раствором HF, высушивали в вакуумэксикаторе. Данными химического и рентгенофазового анализов подтверждена формула соединения $BaTiF_6$. Трифторид титана получали фторированием гидрида титана смесью $H_2$ : HF=1 : 4 при 700° С [13]. Рентгенографически идентифицирован как $TiF_3$. Химический анализ показал избыточное содержание металла.

Исследуемые системы готовили взвешиванием компонентов, затем смеси тщательно перетирали в ступке. Испарение образцов проводили как из никелевых, так и из платиновых эффузионных ячеек, в которых соотношение площадей испарения и эффузии составляло ~500. Температуру измеряли с помощью термопары, терморегулятор ВРТ-2 позволял поддерживать ее постоянной с точностью ±2 К.

**$BaTiF_6$.** Термографическое исследование образца $BaTiF_6$ показало, что при 753 К начинается ее термическое разложение. Масс-спектральное исследование $BaTiF_6$ проводили в платиновой эффузионной ячейке. В масс-спектре обнаружены ионы $Ti^+$, $TiF^+$, $TiF_2^+$, $TiF_3^+$, $TiF_4^+$. В интервале 770–820 К масс-спектр практически не изменялся, и, как видно из табл. 1, совпадает с масс-спектром $TiF_4$, полученным при 443 К в работе [4]. Отрицательные ионы в указанном температурном интервале обнаружены не были.

**$BaTiF_6$—$AlF_3$.** Образцы состава 10–90 мол.% $BaTiF_6$—$AlF_3$ загружали в никелевую ячейку и исследовали при 800–1100 К. В масс-спектре, наряду с молекулами $TiF_4$ и $AlF_3$, а также ионом $AlF_4^-$, был зарегистрирован анион $TiF_5^-$. Однако провести надежные измерения константы равновесия

$$TiF_4 + AlF_4^- = TiF_5^- + AlF_3 \quad (5)$$

в этой системе не удалось.

**$BaTiF_6$ – $FeF_3$.** Испарение системы $BaTiF_6$ – $FeF_3$ состава 20–80 мол.% проводили из никелевой эффузионной ячейки. Масс-спектр, зарегистрированный в этом эксперименте, указывал на присутствие в насыщенном паре молекул $FeF_3$ и $TiF_4$, а также ионов $FeF_4^-$ и $TiF_5^-$. Это позволило получить значения $K_p$ (6) в интервале 809–906 К:

$$TiF_4 + FeF_4^- = TiF_5^- + FeF_3. \quad (6)$$

*Таблица 1*

**Масс-спектр насыщенного пара $BaTiF_6$, $TiF_3$, $TiF_4$ ($U^e$ =70 эВ)**

| Вещество | $TiF_4^+$ | $TiF_3^+$ | $TiF_2^+$ | $TiF^+$ | $Ti^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $BaTiF_6$ | 0,76 | 100 | 10,8 | 8,3 | 2,5 |
| $TiF_4$ [4] | 1,00±0,15 | 100 | 7,4 | 7,6 | 3,5 |
| $TiF_3$ | 0,80 | 100 | 7,7 | 7,7 | 3,0 |
| $TiF_3$ [4] | 0,7±0,3 | 100 | 8,7 | 10.1 | 5,5 |

*Таблица 2*

**Константы равновесия реакций (6) и (7)**

| $T$, К | $-\ln K_p(6)$ | $s_i$ | $n$ | $T$, К | $-\ln K_p(7)$ | $s_i$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 809 | 12,60 | 0,15 | 3 | 1064 | 0,71 | 0,03 | 2 |
| 819 | 12,62 | 0,23 | 2 | 1081 | 0,72 | 0,30 | 3 |
| 839 | 11,99 | 0,60 | 10 | 1101 | 0,79 | 0,00 | 1 |
| 859 | 11,80 | 0,10 | 4 | 1133 | 0,79 | 0,20 | 2 |
| 869 | 11,91 | 0,18 | 4 | 1161 | 0,73 | 0,28 | 2 |
| 888 | 10,92 | 1,49 | 5 | 1179 | 0,71 | 0,0 | 1 |
| 906 | 10,35 | 0,52 | 8 | | | | |

*Обозначения*: $s_i$ — стандартное отклонение отдельного измерения, $n$ — число измерений.

Константу равновесия рассчитывали по формуле:

$$K_p(6) = \frac{I_{FeF_2^+}+I_{TiF_5^-}}{I_{TiF_3^+}+I_{FeF_4^-}} \cdot \frac{\sigma_{TiF_4}\Sigma_{FeF_3}}{\sigma_{FeF_3}\Sigma_{TiF_4}} \cdot \frac{M_{TiF_5^-}}{M_{FeF_4^-}} \cdot \frac{\gamma_{FeF_4^-}}{\gamma_{TiF_5^-}},$$

где $\sigma_i$ – полные сечения ионизации, рассчитанные по аддитивной схеме из атомных сечений ионизации [14]; $\Sigma_i$ – коэффициенты масс-спектров, значения $\Sigma_{FeF_3}=1{,}57$, $\Sigma_{TiF_4}=1{,}22$ установлены экспериментально в настоящей работе; $\gamma_i$ – коэффициенты вторичной электронной эмиссии (определяли в каждом опыте); $M_j$ – массы ионов $j$. Результаты расчета $K_p$ (6) приведены в табл. 2.

**$TiF_3$.** Испарение трифторида титана проводили как из никелевой, так и из платиновой ячеек. Полученные при этом масс-спектры не отличались друг от друга и совпали с масс-спектром молекулы $TiF_3$. Это позволило нам сделать вывод о том, что основным компонентом насыщенного пара над $TiF_3$ является молекула $TiF_4$.

**$TiF_3 - VF_3$.** Система $TiF_3 - VF_3$ состава 5–95 мол.% испарялась из никелевой эффузионной ячейки. В масс-спектре обнаружены молекулы $VF_3$ и $TiF_4$, ионы $TiF_5^-$ и $VF_4^-$, что позволило определить $K_p$ реакции:

$$TiF_4+VF_4^-=TiF_5^-+VF_3, \qquad (7)$$

которую рассчитывали по формуле, аналогичной представленной выше для $K_p$ (6). Величины $\Sigma_{TiF_4}=1{,}22$ и $\Sigma_{VF_3}=1{,}65$ определяли из полученных масс-спектров соответствующих молекул. Результаты расчета константы равновесия (7) приводятся в табл. 2.

**$TiF_3 - AlF_3$.** В этой системе константа равновесия реакции (5) измерена только при 1070 К и среднее значение $\ln K_p$ (6) (из четырех экспериментальных точек) составило 12,8±0,2.

**$TiF_4^-$.** Ион $TiF_4^-$ был зарегистрирован нами в системе $TiF_3 - AlF_3$, а также при исследовании системы $VF_3 - Cr$, в которой в качестве примеси присутствовал $TiF_3$. В последнем случае, помимо молекул $VF_3$, $CrF_2$ и $TiF_4$, также обнаружены и ионы $VF_4^-$, $CrF_3^-$, $CrF_4^-$, $TiF_5^-$ и $TiF_4^-$. На основе этих данных при 1225 К измерена константа равновесия ион-ионной реакции:

$$CrF_3^-+TiF_5^-=CrF_4^-+TiF_4^-, \qquad (8)$$

значение $\ln K_p$ (8) =0,98.

## Обсуждение результатов

Температурные интервалы, в которых проводили измерения, не превышали 100 К, что не позволяет с большой надежностью определять энтальпии исследованных реакций по II закону термодинамики. Поэтому мы проводили расчеты энтальпий реакций по III закону термодинамики.

Так как необходимые для расчета термодинамические функции для ионов $TiF_5^-$ и $TiF_4^-$ ранее не рассчитывались, в настоящей работе были приняты следующие оценки этих значений. Разность $\{\Phi_T^\circ(TiF_4)-\Phi_T^\circ\times\times(TiF_5^-)\}$ полагалась равной таковой для пары ($ZrF_4$, $ZrF_5^-$) [15]. Разность $\Phi_T^\circ(TiF_5^-)-\Phi_T^\circ(TiF_4^-)$ принималась равной разности $\{\Phi_T^\circ\times\times(VF_5^-)-\Phi_T^\circ(VF_4^-)\}$ [16]. Термодинамические функции $CrF_3^-$, $CrF_4^-$, $VF_3$, $VF_4^-$ взяты из [16]; $FeF_3$, $FeF_4^-$ — из [9]; $AlF_3$, $AlF_4^-$ — из [17]. Результаты определения энтальпий реакций (5)—(8) по III закону представлены в табл. 3.

Используя известные значения энергий разрыва связей $D_0^\circ(X-F^-)$ для $X=VF_3$, $AlF_3$ и $FeF_3$ [9—11], а также рассчитанные значения энтальпий реакций (5)—(7), получили величину $D_0^\circ(TiF_4-F^-)$, которая, как видно из табл. 3, согласуется для всех трех измерений. Рекомендованное значение $D_0^\circ(TiF_4-F^-)$ составило 360±22 кДж/моль. Используя полученное значение $D_0^\circ(TiF_4-F^-)$, а также значения $\Delta_fH_0^\circ(TiF_4, г)$ [2] и $\Delta_fH_0^\circ(F^-)$ [17], определили величину энтальпии образования $TiF_5^-$, равную −2160±28 кДж/моль. Энтальпию образования аниона $TiF_4^-$ рассчитывали исходя из следующих данных: $\Delta_rH_0^\circ$ (8), $D_0^\circ(CrF_3^--F)$ [18], $\Delta_fH_0^\circ(F)$ [17] и определенной нами величины $\Delta_fH_0^\circ(TiF_5^-)$. В результате расчета получено: $\Delta_fH_0^\circ(TiF_4^-)=-1790$ кДж/моль. Взяв из [4] зна-

*Таблица 3*

**Энтальпии реакций (5) – (8), кДж/моль**

| Реакция | $n$ | $s_{fIII}$ | $\Delta_rH^\circ_0$ (III) | $D_0^\circ$ ($TiF_4-F^-$) |
|---|---|---|---|---|
| (5) | 4 | – | 126,8 | 361,2 |
| (6) | 36 | 0,70 | 92,0±1,0 | 360,0 |
| (7) | 11 | 1,36 | 69,5±4,3 | 357,5 |
| (8) | 2 | | −11,5±0,2 | – |

*Обозначения*: $s_{fIII}$ — стандартное отклонение регрессии, $n$ — число точек.

*Таблица 4*

**Энергия разрыва связей $D_0^\circ(MF_4-F^-)$ и $D_0^\circ(MF_n-F)$**

| M | $D_0^\circ(MF_4-F^-)$ | $n=3$ | $n=2$ | $n=1$ | $n=0$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti | 360±22 * | 561±13 | 600±21 | 636±28 | 544±41 | [4] |
| Zr | 36±20 [7] | 658±21 | 585±30 | 736 | 610 | [18] |
| | | 665±15 | 672±18 | 623±16 | 612±15 | [6] |
| Hf | 443±23 [8] | 702±18 | 640±20 | 642±14 | 646±15 | [6] |

* Данные авторов.

чение $\Delta_f H_0°(TiF_3, г)$, рассчитали $D_0°(TiF_3—F^-)=390$ кДж/моль. Разность между $\Delta_f H_0°(TiF_4^-)$ и $\Delta_f H_0°(TiF_4, г)$ [2] дает значение сродства к электрону $TiF_4 \cdot EA(TiF_4)=2{,}5$ эВ.

Следует отметить, что численные значения $\Delta_f H_0°((TiF_4^-)$, $D_0°(TiF_3—F^-)$ и $EA(TiF_4)$, полученные выше, носят скорее характер оценок, так как в работе специально не ставились эксперименты по определению $\Delta_f H_0°(TiF_4^-)$. С учетом полученных в нашей работе данных для более точного определения термохимических характеристик аниона $TiF_4^-$ легко подобрать соответствующие экспериментальные условия (состав системы, температурный интервал), при которых анион $TiF_4^-$ имел бы значительную концентрацию в газовой фазе.

Данные по $TiF_5^-$ получены впервые в настоящей работе и поэтому следует обсудить вопрос их надежности. Как отмечалось выше, неудачей закончились попытки измерить величину $\Delta_r H_0°$ (5) при исследовании системы $BaTiF_6 — AlF_3$. Это заставило нас подобрать другой стандарт, обладающий более высокой летучестью по сравнению с $AlF_3$ и для которого имеются надежные данные по энергии присоединения фтор-аниона.

При использовании $FeF_3$ в смеси с $BaTiF_6$ нам удалось измерить $K_p(7)$ в широком интервале температур (809—906 К).

Применение в качестве источника $TiF_4$ в паре соединения трифторида титана позволило получить измеримые концентрации $TiF_4$ и $TiF_5^-$ при более высоких температурах, чем при использовании $BaTiF_6$, а следовательно, и провести реакции с другими стандартами. Так, в системе $TiF_3 — AlF_3$ оказалось возможным корректно измерить $K_p(5)$ при 1070 К, причем полученная величина $D_0°(TiF_4—F^-)$ оказалась близка к рассчитанной из реакции (6). Определение величины $D_0°(TiF_4—F^-)$ было проведено и с третьим стандартом — $VF_3$ в системе $VF_3 — TiF_3$, причем измерения $K_p(7)$ проводили при температурах на 150—200 К выше температур, при которых измерялась $K_p(6)$.

Таким образом, применение нескольких стандартов для проведения обменных ионно-молекулярных реакций с участием $TiF_4$ и $TiF_5^-$, использование двух различных препаратов ($TiF_3$ и $BaTiF_6$) в качестве источника ионов $TiF_5^-$ и молекул $TiF_4$ и, наконец, совпадение результатов определения $D_0°(TiF_4—F^-)$ из данных для всех исследованных реакций служат несомненными доказательствами надежности полученной величины.

В табл. 4, наряду с величиной $D_0°(TiF_4—F^-)$, для сравнения приводятся значения $D_0°(MF_4—F^-)$ для $ZrF_4$ и $HfF_4$ из [7, 8], а также имеющиеся литературные данные по энергиям последовательного разрыва связей в молекулах фторидов Ti, Zr и Hf.

Авторы выражают свою искреннюю признательность В. И. Цирельникову из МГПИ им. В. И. Ленина за ценные консультации, а также сотруднику нашей лаборатории Е. Б. Рудному за любезное предоставление разработанных им программ по статистической обработке экспериментальных данных.

### Список литературы

1. Термические константы веществ. Вып. 7. Справочник. Отв. ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1974.
2. JANAF Thermochemical Tables. PB-168370. Clearinghouse. U. S. Depart. of Commerce (Nat. Bur. Stand.) Second Edition, 1971.
3. *Zmbov K. F., Margrave I. L.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 9. P. 2893.

4. *Potter N. D.* // The Thermodynamic properties of the gaseous subfluorides of titanium. Aeron tronic Div., Philco-Ford. Corp., Newport Beach; Calif. AFOSR Final Scientific Report. 70–2311 TR 1970. Appendix 1.
5. *Potter N. D., Inami Y. H.* // Ibid. Appendix 2.
6. *Барковский Н. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГПИ, 1988.
7. *Skokan E. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N., Nikitin M. I.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1982. V. 84. P. 309.
8. *Никитин М. И., Сорокин И. Д., Скокан Е. В., Сидоров Л. Н.* // Журн. физ. химии. 1980. Е. 54. № 5. С. 1337.
9. *Sidorov L. N., Boltalina O. V., Borschechevskii A. Ya.* // Int. J. Mass Spectrom Ion Proc. 1989. V. 87. P. R1.
10. *Chilingarov N. S., Korobov M. V., Sidorov L. N. et al.* // J. Chem. Therm. 1984. V. 16. P. 965.
11. *Никитин М. И., Иголкина Н. А., Скокан Е. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 39.
12. *Sidorov L. N., Borshchevskii A. Ya., Boltalina O. V. et al.* Int. J. Mass spectrom. Ion Proc. 1986. V. 73. P. 1.
13. *Ehrlich P., Pietzka G.* // Z. Anorg. Chem. 1954. B. 275. S. 121.
14. *Mann J. B.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646.
15. *Борщевский А. Я., Рудный Е. Б.* М., 1980.– Деп. ВИНИТИ № 690–80.
16. *Иголкина Н. А., Рудный Е. Б., Болталина О. В.* М., 1983.– Деп. в ВИНИТИ № 3271–82.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х тт./Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978–1983 гг.
18. *Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н., Акишин П. А.* // XII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Тез. докл. Горький, 1988. Ч. I. С. 16.

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

Поступила в редакцию
17.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ*

УДК 541.124

© 1991 г.

*Кондрашева В. С., Ненадова Г. А., Палишкина И. В., Саввин Н. И., Ягодовский В. Д.*

# КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ЦЕНТРОВ В БРОМИДЕ СЕРЕБРА

Проанализирован механизм восстановления первичных серебряных центров в бромиде серебра с учетом влияния размеров серебряных частиц на кинетические параметры этого процесса. Изучена кинетика восстановления (проявления) гидрохиноном образцов бромида серебра, сенсибилизированных тиосульфатом натрия; показана применимость уравнений автокатализа для описания кинетики этой реакции. Установлено, что сернистая сенсибилизация уменьшает энергию активации лимитирующей стадии процесса и адсорбционный потенциал бромида серебра.

Проявление центров скрытого изображения в фотоматериалах представляет собой автокаталитический процесс восстановления серебра, поскольку продукт этой реакции — серебро — одновременно выступает как ее катализатор. Представлялось интересным исследовать кинетику модельного процесса черно-белого проявления первичных серебряных центров (ПЦ) в поликристаллическом бромиде серебра, поскольку указанные центры аналогичны центрам скрытого изображения (ЦСИ) в фотоматериале. Соответствующий анализ кинетики процесса проводили с учетом влияния размеров растущих частиц серебра на характеристики реакции проявления.

Цель работы — определение кинетических параметров автокаталитической реакции проявления первичных центров и исследование влияния сернистой сенсибилизации на эти параметры.

### Экспериментальная часть

В качестве проявителя использовали смесь гидрохинона ($QH_2$) и хинона (Q) при начальном соотношении концентраций $c_Q : c_{QH_2} = 1 : 3$ при pH=9,18, постоянство pH поддерживали буфером $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Зависимость концентраций Q и $QH_2$ от времени реакции определяли путем измерения окислительно-восстановительного потенциала $E$ системы $QH_2 - Q - AgBr$ с использованием калибровочной кривой $E = f(c_Q/c_{QH_2})$. Для предотвращения окисле-

ния гидрохинона растворы продували азотом в процессе реакции. Потенциал $E$ измеряли цифровым вольтметром В 7-16, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Относительная ошибка в определении концентрации составляла 2,5%. Растворы электролитов готовили с использованием бидистиллированной воды, реактивов марки «х. ч.» или «высший сорт»; хинон очищали методом возгонки при атмосферном давлении. Бромид серебра готовили методом осаждения из раствора бромида калия и нитрата серебра. Использовали несенсибилизированные образцы и образцы, сенсибилизированные добавками тиосульфата натрия из расчета $2 \cdot 10^{-5}$ М тиосульфата натрия на 1 М AgBr. С этой целью осадок AgBr выдерживали в растворе $Na_2S_2O_3$ в течение 1,5 ч и 50° С, а затем добавляли «стоп-соль» – соль тетраазолидена 0,8 мл 1%-ного раствора на 1 г AgBr. Время экспонирования белым светом образцов от 2 до 10 с.

Адсорбцию гидрохинона и хинона на поверхности AgBr из водных растворов при pH=5÷6 определяли по изменению концентрации адсорбата после установления равновесия, концентрацию определяли с помощью калиброванного интерферометра LI-3.

Изотермы гиббсовской адсорбции

$$\Gamma = (c_0 - c)\,V/m \qquad (1)$$

при 298 К строили в виде зависимости Г от равновесной концентрации $c$. Здесь $c_0$ – исходная концентрация $QH_2$ или Q, V – объем раствора, $m$ – навеска AgBr.

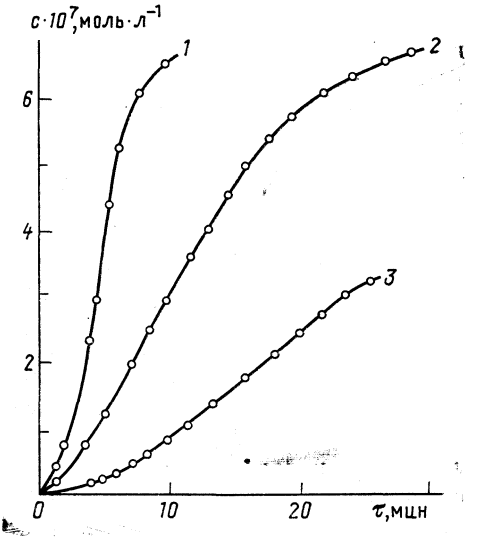



Рис. 1. Зависимости концентрации хинона от времени реакции для трех образцов AgBr (1 г) при 296 К, pH= =9,18 и различных временах экспозиции: *1* – 10, *2* – 5, *3* – 2 с

## Обсуждение результатов

На рис. 1 в качестве примера показаны интегральные кинетические кривые процесса проявления первичных центров в виде зависимости концентрации хинона от времени. При анализе кинетики реакции необходимо принять во внимание ее стадийный автокаталитический механизм – зависимость каталитических свойств серебряных частиц от их размеров.

Основными стадиями являются следующие реакции:

$$\mathrm{Red{-}S_ф} + \mathrm{S_{Ag}}_m \xrightarrow{k_L} \mathrm{S^-_{Ag}}_m + \mathrm{Ox{-}S_ф},$$

$$\mathrm{S^-_{Ag}}_m + \mathrm{Ag^+{-}S_ф} \rightarrow \mathrm{S_{Ag}}_{(m+1)} + \mathrm{S_ф}.$$

В первой лимитирующей стадии реакции восстановленная форма проявляющего вещества Red отдает электрон серебряной частице $S_{Ag_m}$, состоящей из $m$ атомов, за счет второй быстрой реакции с участием межузельных ионов $Ag^+$ число атомов в серебряной частице возрастает до $m+1$.

Естественно предположить, что с частицами $S_{Ag_m}$ с большей вероятностью взаимодействуют адсорбированные на соседних участках $S_ф$ поверхности бромида серебра молекулы Red, чем с теми же молекулами из раствора. Можно конкретизировать механизм проявления в двух вариантах, с учетом того, что в щелочной среде гидрохинон присутствует в виде аниона [1]. Простейший вариант механизма может быть

записан:

$$(C_6H_4O_2)^{2-} + S_ф \overset{K_{АГХ}}{\rightleftarrows} (C_6H_4O_2)^{2-}—S_ф,$$

$$C_6H_4O_2 + S_ф \overset{K_x}{\rightleftarrows} C_6H_4O_2—S_ф,$$

$$(C_6H_4O_2)^{2-}—S_ф + S_{Ag_m} \overset{k_3}{\rightarrow} S^{2-}_{Ag_m} + C_6H_4O_2—S_ф, \qquad (I)$$

$$S^{2-}_{Ag_m} + 2Ag^+—S_ф \overset{k_4}{\rightarrow} S_{Ag_{m+2}} + S_ф,$$

в котором первые две реакции — адсорбционное равновесие $QH_2$ и Q с поверхностью бромида серебра, третья — лимитирующая стадия. С учетом экспериментальных данных [2] возможна более детальная запись механизма:

$$(C_6H_4O_2)^{2-} + C_6H_4O_2 \overset{K_V}{\rightleftarrows} 2C_6H_4O^{\cdot}O^-,$$

$$C_6H_4O^{\cdot}O^- + S_ф \overset{K_{сх}}{\rightleftarrows} C_6H_4O^{\cdot}O^-—S_ф,$$

$$C_6H_4O_2—S_ф \overset{K_{-x}}{\rightleftarrows} C_6H_4O_2 + S_ф, \qquad (II)$$

$$C_6H_4O^{\cdot}O^-—S_ф + S_{Ag_m} \overset{k_4}{\rightarrow} S^-_{Ag_m} + C_6H_4O_2—S_ф,$$

$$S^-_{Ag_m} + Ag^+—S_ф \overset{k_5}{\rightarrow} S_{Ag_{m+1}} + S_ф,$$

в котором перенос электрона к серебряной частице в лимитирующей четвертой стадии происходит от иона семихинона.

Приравнивая скорость реакции скорости третьей элементарной стадии в механизме (I), получим выражение для скорости

$$dx/dt = k_3([(C_6H_4O_2)^{2-}—S_ф]_0 - x)(x + s_0), \qquad (2)$$

где $x$ — число молей образовавшегося серебра (или прореагировавшего гидрохинона), $s_0$ — начальная концентрация серебра в первичных центрах, $[C_6H_4O_2^{2-}—S_ф]_0$ — начальная концентрация аниона гидрохинона в адсорбционном слое.

После интегрирования (2) и замены переменных получаем уравнение:

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + k_3 K_{АГХ}[C_6H_4(OH)_2]_0 t, \qquad (3)$$

$$\xi = K_x[C_6H_4O_2]/K_{АГХ}[C_6H_4(OH)_2]_0, \qquad (3')$$

$$\xi_0 = = s_0/[C_6H_4(OH)_2]_0 K_{АГХ} \ll 1, \qquad (3'')$$

где $K_{АГХ}$ и $K_x$ — константы адсорбционного равновесия, условие (3) заведомо выполняется, так как $s_0$ — очень малая величина.

В случае механизма (II) находим уравнение, аналогичное (3):

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + k_4 K_{сх}\beta[C_6H_2(OH)_2]_0 t, \qquad (4)$$

в котором

$$\xi = \frac{K_x[C_6H_4O_2]}{K_{сх}\beta[C_6H_4(OH)_2]_0} \qquad \xi = \frac{s_0}{{}^1/_2 K_{сх}\beta[C_6H_4(OH)_2]_0}$$

где $K_{сх}$ — константа адсорбционного равновесия во второй стадии (ее

можно приближенно считать равной $K_x$), а $\beta=2{,}88$ вычисляется через известную константу равновесия $K_V$ [2] первой стадии механизма (II) и соотношение начальных концентраций $[C_6H_4O_2]_0/[C_6H_4(OH)_2]_0$ (равное в наших опытах 1 : 3).

Следовательно, из (3) и (4) вытекает, что если справедлив механизм процесса (I) или (II), то на опыте должна наблюдаться линейная зависимость величины $\ln[\xi/(1-\xi)]$ от $t$.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции гидрохинона и хинона, из наклонов которых оценены произведения констант равновесия на удельную поверхность бромида серебра ($s_{уд}$):

$$K_{гх}s_{уд}=3{,}4\cdot10^{-4}\text{ л/г},\quad K_x s_{уд}=5{,}0\cdot10^{-4}\text{ л/г}.$$

В связи с тем, что в щелочной среде гидрохинон существует в форме аниона, то различия в константах $K_x$ и $K_{агх}$ можно считать незначительными и принять, что в (3′) $K_x/K_{агх}\simeq1$.

Кластеры серебра очень малых размеров, образующие первичные центры (аналогичные ЦСИ в фотоматериале), по мере роста изменяют свои электронные свойства, поэтому необходимо учесть зависимость константы скорости лимитирующей стадии процесса переноса электрона от молекулы проявителя — $k_3$ (в механизме (I)) или $k_4$ (в механизме (II)) от размера серебряной частицы. Обозначим константу скорости лимитирующей стадии через $k_L$. Перенос электрона от $(C_6H_4O_2)^{2-}$ требует затраты энергии $E_0$ на отрыв электрона и преодоление сил отталкивания электрона на поверхности серебряной частицы $E_A$, поэтому энергию активации этой стадии можно представить в виде

$$E_L=E_0+\gamma E_A\ (\gamma=\text{const}>0),\qquad(5)$$

где $E_A$ — энергия сродства электрона к серебряной частице. Согласно теории [3—5], эта величина является возрастающей функцией размера частицы. Расчеты для серебряных частиц на основании данных [3, 5] показывают, что $E_A$ для серебряных частиц растет при увеличении их диаметров до 3,5—4 нм, а затем сохраняется практически постоянной; следовательно, $E_L$ также должно оставаться постоянной при диаметрах частиц, превышающих эти значения.

Поскольку константа скорости лимитирующей стадии равна

$$k_L=k_0\exp(-E_L/RT),\qquad(6)$$

то при подстановке (5) в (6) получаем

$$k_L=k_0\exp(-E_0/RT)\exp(-\gamma E_A/RT).\qquad(7)$$

Из зависимости $E_A$ от размера частицы следует, что по мере протекания реакции проявления и роста размеров серебряных частиц величина $k_L$ будет уменьшаться и при диаметрах 3,5—4 нм достигает постоянного значения. Следовательно, если диаметры первичных центров меньше 3,5—4 нм, то в координатах $\ln[\xi/(1-\xi)]-t$ наклон кривой должен уменьшаться в ходе процесса проявления и достигать постоянного значения (когда размеры частиц серебра превысят 4 нм); если же первичные центры больше указанного размера, то эта зависимость должна быть линейной. Из рис. 3 видно, что на опыте можно наблюдать оба случая. Как правило, при увеличении времени экспозиции образцов AgBr наблюдаются линейные зависимости, что указывает на образование достаточно крупных первичных частиц серебра, превышающих 4 нм в диа-

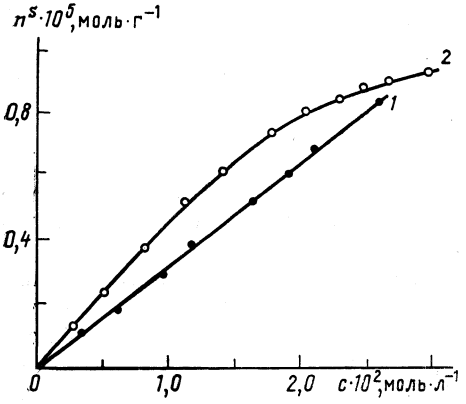



Рис. 2

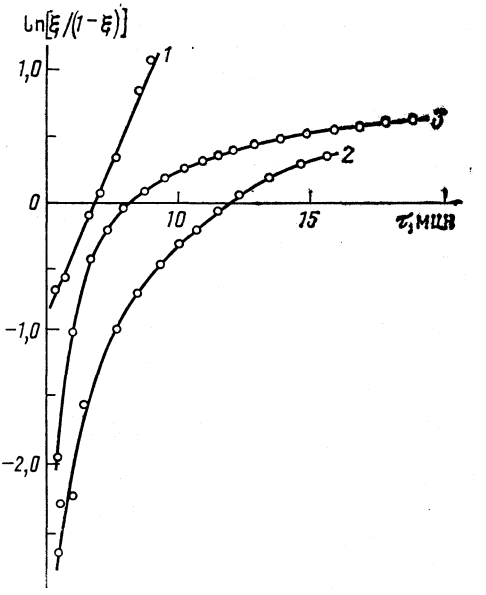



Рис. 3

Рис. 2. Изотермы адсорбции гидрохинона (*1*) и хинона (*2*) из водного раствора при 296 К и pH=6

Рис. 3. Зависимость величины ln [ξ/(1−ξ)] от времени реакции для несенсибилизированных (*1*, *2*) и сенсибилизированного (*3*) образцов AgBr при 280 (*1*) и 283 К (*2*, *3*)

метре. По наклону начального участка кривой находим произведение $k_{\text{эксп}}=k_L K_{\text{АГХ}}$ (или $k_L K_{\text{сх}}$), а по отрезку, отсекаемому на оси ординат,— величину ln $\xi_0$.

Зависимость $k_{\text{эксп}}$ от времени реакции, обусловленная «размерным» эффектом, для сенсибилизированного тиосульфатом натрия ($k^{\text{с}}_{\text{эксп}}$) и несенсибилизированного ($k^{\text{н}}_{\text{эксп}}$) образцов AgBr приведена ниже:

| $t$, мин | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k^{\text{н}}_{\text{эксп}}$, мин$^{-1}$ | 0,40 | 0,235 | 0,13 | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,012 | 0,012 |
| $k^{\text{с}}_{\text{эксп}}$, мин$^{-1}$ | 0,40 | 0,35 | 0,22 | 0,14 | 0,105 | 0,09 | 0,09 | 0,075 | 0,05 |

Произведение тангенса угла наклона ($k_L K_{\text{АГХ}}[C_6H_4(OH)_2]_0$) на величину $\xi_0$ дает произведение $k_L s_0$, в котором $s_0$ не зависит от температуры; поэтому из наклона прямой в координатах ln $k_L s_0 - 1/T$ можно определить энергию активации лимитирующей стадии реакции $E_L$.

По температурной зависимости $k_{\text{эксп}}=k_L K_{\text{АГХ}}$ можно определить $E_{\text{эксп}}$ — экспериментальную энергию активации:

$$E_{\text{эксп}}=E_L-Q, \qquad (8)$$

где $Q$ — теплота адсорбции аниона гидрохинона или иона семихинона в схеме (II) на поверхности AgBr в окрестности серебряного центра.

В таблице в качестве примера приведены результаты определения величин $E_{\text{эксп}}$, $E_L$ и $Q$ (ккал/моль) для различных образцов AgBr, как несенсибилизированных (А), так и после сернистой сенсибилизации (Б).

| Серия | $E_{эксп}$ | | $E_L$ | | $Q$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | А | Б | А | Б | А | Б |
| 1 | 19,8 | 19,8 | 44,5 | 39,6 | 24,7 | 19,8 |
| 2 | 7,2 | 30 | 62,5 | 51,8 | 54,3 | 25,4 |
| 3 | 7,7 | 22 | 72,0 | 54,6 | 64,3 | 37,5 |

Отметим, что образцы AgBr были получены в разных сериях синтеза бромида серебра и подвергались экспозиции при различных временах, поэтому состояние их поверхности и характеристики образовавшихся первичных серебряных центров могут различаться. Из таблицы видно, что значения $E_{эксп}$ либо не изменяются после введения тиосульфата натрия на поверхность бромида серебра, либо увеличиваются; величины $E_L$ и $Q$ — уменьшаются.

Упомянутые выше различия в состоянии поверхности образцов AgBr проявляются в том, что абсолютные значения $E_L$ и $Q$ неодинаковы у разных образцов, однако, качественно введение сенсибилизатора дает одинаковый эффект.

Определение величин $\ln \xi_0$ для начальных участков кинетических кривых (см. рис. 2) путем их экстраполяции показало, что общее содержание серебра в первичных центрах увеличивалось после сенсибилизации образцов. Отношения $[Ag]_0^c/[Ag]_0^н$ для трех серий опытов равно 2,01 (11° С); 9,02 (18° С) и 12,2 (23° С). Увеличение содержания серебра в первичных центрах, по-видимому, можно объяснить тем, что кластеры сульфида серебра, образующиеся при распаде ионов тиосульфата, выступают в качестве дополнительных центров, на которых происходит концентрирование подвижных атомов серебра, как это было показано в работе [6] и описывается в [1].

Изменения кинетических параметров при сенсибилизации поверхности бромида серебра тиосульфатом натрия свидетельствуют о том, что структура и электронные свойства первичных серебряных центров и поверхности бромида серебра изменяются. Это проявляется в уменьшении энергии активации лимитирующей стадии $E_L$ — процесса переноса электрона от адсорбированной молекулы проявителя к серебряной частице. Уменьшается адсорбционный потенциал поверхности бромида серебра в окрестности серебряного центра (снижение $Q$), что облегчает поверхностную подвижность анионов гидрохинона (или семихинона).

Модифицирующее действие сернистого сенсибилизатора отчетливо проявляется в изменении состояния поверхности AgBr и состояния первичных серебряных центров. Уменьшение величины $Q$ можно объяснить тем, что ионы $S^{2-}$ блокируют участки поверхности AgBr с более высоким адсорбционным потенциалом, а включение этого иона в первичные серебряные центры может уменьшать отрицательный заряд на поверхности серебра, что облегчает переход электрона то молекулы проявителя к серебряной частице и проявляется в уменьшении величины $E_L$.

Таким образом, анализ кинетических кривых проявления первичных центров в поликристаллическом бромиде серебра по схеме автокаталитического механизма позволяет рассчитывать значения кинетических параметров и оценивать влияние сернистой сенсибилизации на их значения.

## Список литературы

1. *Джеймс.* Теория фотографического процесса. М.: Химия, 1980. С. 671.
2. *Hefter H. G.* // Naturwissensch. 1975. B. 62. № 11. S. 503.
3. *Cini M.* // J. Catal. 1975. V. 37. P. 187.
4. *Lang D. N., Kohn W.* // Phys. Rev. 1971. V. 133. P. 1215.
5. *Рудницкий Л. А.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 2. С. 355.
6. *Eneva J., Malinovski J.* // J. Photogr. Sci. 1974. V. 22. P. 273.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
27.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ*

УДК 532.783

© 1991 г.

*Герасимов А. А., Герасимчук Л. И.*

# ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ БИНАРНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ СИСТЕМ

В приближении среднего молекулярного поля для модели регулярного бинарного раствора проведен расчет температурно-концентрационных зависимостей парциальных параметров порядка бинарной нематической смеси. Исследована взаимосвязь особенностей пространственного строения молекул компонентов и макроскопических параметров надмолекулярной структуры. Показано, что в случае «крестообразной» конфигурации молекул примеси (ситуация, часто реализуемая в электрооптических композициях) при определенном соотношении параметров анизотропии молекулярных фрагментов и анизотропии их распределения изменение энергетических параметров псевдопотенциала при введении заместителей несущественно и значения параметров порядка матрицы и примеси могут быть близки.

При исследовании многокомпонентных мезоморфных систем, представляющих значительный интерес в связи с возможностью в широких пределах изменять физические характеристики композиционных материалов, обычно предполагается мольно-аддитивный характер зависимости параметров мезофазы, а отклонения трактуются как результат некорректности приближения идеального или регулярного раствора [1—4]. Основным объектом рассмотрения при этом являются фазовые диаграммы $T_c(x)$. Для некоторых задач более существенна информация о температурно-концентрационной зависимости парциальных параметров порядка $s_\Lambda^{(\alpha)}(x, T)$, характеризующих ориентационное упорядочение компонентов мезоморфной системы, слабо изученная как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Также недостаточно исследована взаимосвязь макроскопических параметров многокомпонентных мезоморфных систем и структуры молекул компонентов.

В настоящей работе в среднеполевом приближении проведен расчет зависимости $s_2^{(\alpha)}(x, T)$ для модели регулярного бинарного раствора и исследована ее взаимосвязь с молекулярной структурой компонентов.

Свободная энергия пространственно однородной нематической смеси, образованной аксиально симметричными молекулами, может быть пред-

ставлена в виде

$$f=\frac{F}{N}=f_{\text{из}}-\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}x_\alpha x_\beta\sum_{\Lambda\neq 0}v_\Lambda^{(\alpha,\beta)}s_\Lambda^{(\alpha)}s_\Lambda^{(\beta)}-k_\text{Б}T\sum_s x_\alpha\ln z_\alpha. \qquad (1)$$

Равновесные значения парциальных параметров порядка $s_\Lambda{}^{(\alpha)}(x, T)$ определяются системой уравнений самосогласования

$$s_\Lambda^{(\alpha)}=\frac{1}{z_\alpha}\int_{-1}^{1}P_\Lambda(\cos\vartheta_\alpha)\exp\left[-\frac{1}{k_\text{Б}T}U_\alpha(\cos\vartheta_\alpha)\right]d(\cos\vartheta_\alpha), \qquad (2)$$

где $z_\alpha$ — ориентационный конфигурационный интеграл

$$z_\alpha=\int_{-1}^{1}\exp\left[-\frac{1}{k_\text{Б}T}U_\alpha(\cos\vartheta_\alpha)\right]d(\cos\vartheta_\alpha), \qquad (3)$$

одночастичные псевдопотенциалы определены в виде

$$U_\alpha(\cos\vartheta_\alpha)=\sum_\beta x_\beta\sum_{\Lambda\neq 0}v_\Lambda^{(\alpha,\beta)}s_\Lambda^{(\beta)}P_\Lambda(\cos\vartheta_\alpha), \qquad (4)$$

$x_\alpha\left(\sum_\alpha x_\alpha=1\right)$ — относительные концентрации компонентов. Энергетические параметры псевдопотенциалов связаны с коэффициентами разложения межмолекулярного потенциала по сферическим инвариантам (см. [5]) соотношением

$$v_\Lambda^{(\alpha,\beta)}=\frac{(-1)^\Lambda}{(2\Lambda+1)^{1/2}}4\pi\rho\int_{r_0}^{\infty}R_{\Lambda\Lambda 0}^{(\alpha,\beta)}(r)r^2\,dr. \qquad (5)$$

Установление взаимосвязи параметров, характеризующих структуру молекул, и коэффициентов $R_{\Lambda\Lambda 0}^{(\alpha,\beta)}$ осуществляется путем расчета конкретного типа межмолекулярного взаимодействия. Применительно к мезогенным молекулам наиболее существенны дисперсионные, стерические и мультипольные взаимодействия [6]. Развитые для этих типов взаимодействия методы расчета обладают рядом недостатков, затрудняющих их использование в микроскопической теории мезоморфного состояния. Это прежде всего отсутствие универсального подхода и значительные вычислительные трудности при использовании квантово-механических методов, а также низкая информативность полуэмпирических расчетов [7]. Известный прогресс был достигнут с применением приближенных методов расчета и, в частности, аналитического аналога аддитивных приближений (типа атом-атомных и связь — связь-потенциалов) — метода эффективных парных взаимодействий [8—10]. Так, для модельных молекул, имитирующих сложную пространственную структуру мезогенных соединений, удалось получить выражение для коэффициентов углового разложения межмолекулярного потенциала $R_{\Lambda\Lambda 0}^{(\alpha,\beta)}(r)$ и в соответствии с (5) энергетических параметров псевдопотенциалов (4) в виде (см. [11]).

$$v_2^{(\alpha,\beta)} = v_2^{(n)} r_0^{-4}\Big[\sum_{a_\alpha}\left(P_2(\vartheta_{a_\alpha})\Delta_{a_\alpha}^2 + 5P_2(\vartheta_{\mathbf{r}_{a_\alpha}})r_{a_\alpha}^2\right)\Big]\times$$

$$\times\Big[\sum_{b_\beta}\left(P_2(\vartheta_{b_\beta})\Delta_{b_\beta}^2 + 5P_2(\vartheta_{\mathbf{r}_{b_\beta}})r_{b_\beta}^2\right)\Big]. \qquad (6)$$

Здесь $\alpha$, $\beta$ — индекс молекулы, $a$, $b$ — индекс фрагмента, $v_2^{(n)} = \frac{8}{375}(n+1)n\left(n-\frac{1}{2}\right)\frac{C_{2n}}{r_0^{2n}}z$ — энергетический множитель, характеризующий тип взаимодействия ($n=3$, $C_6<0$ — дисперсионное притяжение, $n=6$, $C_{12}>0$ — стерическое отталкивание), $z={}^4/_3\pi r_0^3\rho$ — координационное число, $o_{a_\alpha}$ и $\mathbf{r}_{a_\alpha}$ — геометрические параметры, определяющие ориентацию и расположение фрагментов соответственно в молекулярной системе координат, $\Delta_{a_\alpha} = (\rho_{\parallel a_\alpha}^2 - \rho_{\perp a_\alpha}^2)^{1/2}$ — параметр анизотропии фрагмента, $\rho_{\parallel a_\alpha}$ и $\rho_{\perp a_\alpha}$ описывают область локализации фрагмента соответственно в продольном и поперечном к главной оси фрагмента направлении.

Следует отметить, что выделение в структуре молекулы отдельных фрагментов является нетривиальной задачей. Образование молекулярных орбиталей приводит к геометрически сложной и вместе с тем достаточно однородной конфигурации внешней электронной оболочки, что затрудняет однозначное определение фрагмента; выбор может быть произведен исходя из представлений о химической целостности внутримолекулярных групп и общей постановки микроскопической задачи. В силу сделанных в [11] предположений будем относить понятие фрагмента структуры молекулы к системам сопряженных связей, что позволяет существенно упростить вычисления, однако, при этом строение молекул учитывается схематично и для сравнения с экспериментальными данными необходим тщательный подбор модельных структур. Подходящими объектами исследования являются дихроичные красители — распространенные компоненты композиционных мезофорфных материалов электрооптических устройств, для которых характерно сложное взаимное расположение анизотропных π-электронных систем, тем более, что некоторые из них, несмотря на нетрадиционную Т-, П-, Н-образную форму, образуют нематическую мезофазу [12]. В дальнейшем при рассмотрении влияния пространственного строения молекул на параметры ориентационного упорядочения бинарных систем ограничимся однофрагментным приближением для нематического компонента (матрицы) и однофрагментным приближением или модельной центросимметричной Н-образной структурой для примесного компонента (рис. 1).

Рассмотрим наиболее простой случай, допускающий аналитическое решение,— малые ($x_B = x \ll 1$, $x_A = 1-x$) концентрации квазисферической примеси ($v_2^{(A,B)}/v_2^{(A,A)} = v_2^{(B,B)}/v_2^{(A,B)} = k \ll 1$). Несмотря на существенные ограничения, подобные смеси представляют значительный интерес, так как соответствуют реальной ситуации, когда в мезоморфной матрице имеется примесь немезогенных молекул. При этом даже в отсутствие химического взаимодействия молекул примеси и матрицы происходит концентрационное изменение параметра ориентационного порядка и соответственно других макроскопических параметров, определяющих физические характеристики системы, например шага холестерической спирали в обратимом хемихромном эффекте.

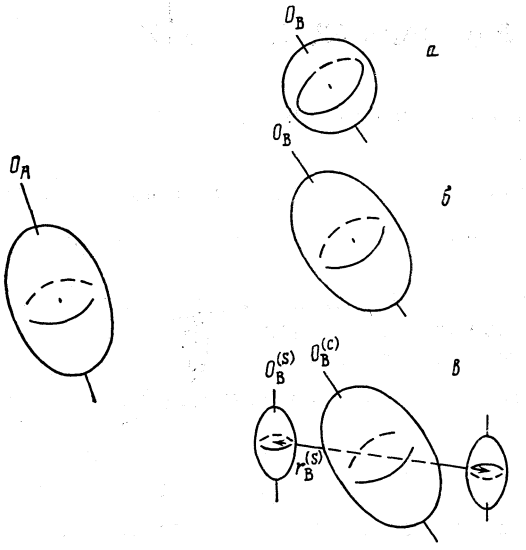



Рис. 1. Геометрические характеристики молекул, образующих бинарную мезоморфную смесь; слева – матрица (А), справа – примесь (В), *а* – квазисферическая, *б* – анизотропная, *в* – Н-образная

Рис. 2. Температурно-концентрационные зависимости параметра порядка мезоморфной матрицы при введении квазисферической примеси; *а* – $x=0$ (*1*), 0,01 (*2*), 0,05 (*3*) и 0,1 (*4*); *б* – $t=0{,}180$ (*1*), 0,204 (*2*), 0,214 (*3*) и 0,220 (*4*); $D_{s_{20}^{(A)}}=0{,}087$ (*1*), 0,145 (*2*), 0,175 (*3*) и 0,199 (*4*)

**Рис. 1**

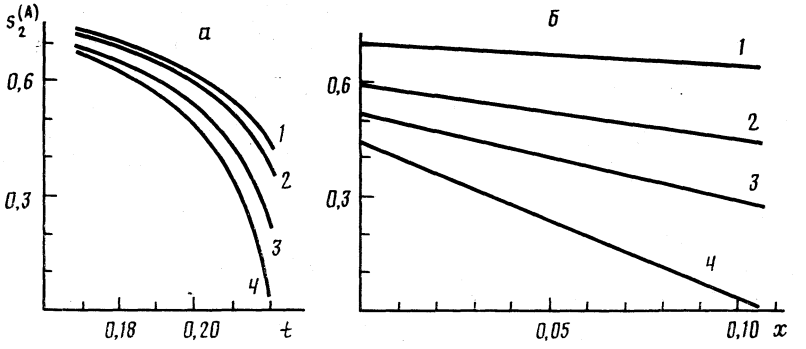



Рис. 2

С учетом сделанных выше предположений уравнения самосогласования (2)–(4) разделяются и псевдопотенциалы могут быть преобразованы к виду

$$U_A(\cos\vartheta_A)\simeq v_2^{(A,A)}\,s_2^{(A)}\,(1-x)P_2(\cos v_A),$$
$$U_B(\cos\vartheta_B)\simeq kv_2^{(A,A)}\,s_2^{(A)}\,P_2(\cos\vartheta_B). \qquad (7)$$

Предполагая изменение параметра порядка матрицы малым ($s_2^{(A)}=s_{20}^{(A)}+\Delta s_2^{(A)}$, $\Delta s_2^{(A)}\ll s_{20}^{(A)}$), решение уравнений самосогласования (2)–(3), (7) с точностью до линейных по $\Delta s_2^{(A)}/s_{20}^{(A)}$ слагаемых удается представить в виде

$$s_2^{(A)}=s_{20}^{(A)}(t)\left[1-x\frac{D_{s_{20}^{(A)}}/t}{1-D_{s_{20}^{(A)}}/t}\right], \qquad (8)$$

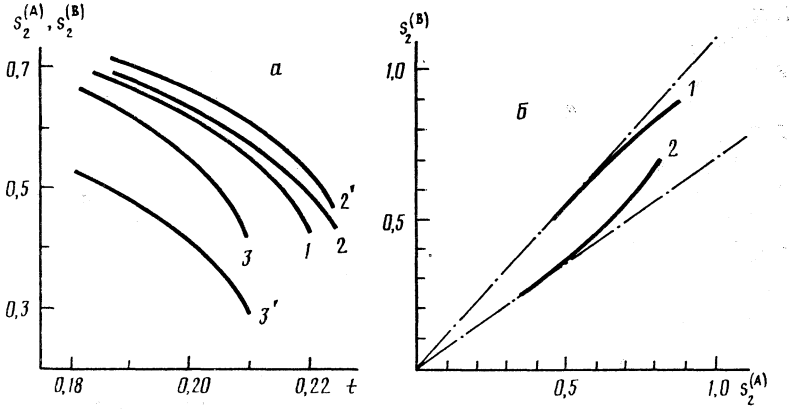



Рис. 3. Температурно-концентрационные зависимости парциальных параметров порядка (*а*) и модельная зависимость $s_2^{(B)}(s_2^{(A)})$ (*б*); *а* – $x=0$ (*1*) и 0,1 (*2*, *3*), $k=1{,}095$ (*2*) и 0,707 (*3*); *б* – $k=1{,}095$ (*1*) и 0,707 (*2*)

$$s_2^{(B)} = s_{20}^{(A)}(t/k)\left[1 - x\frac{(D_{s_{20}^{(A)}}k/t)^2}{1 - D_{s_{20}^{(A)}}k/t}\right],$$

где $t=-k_Б T/v_2^{(A,A)}$ – приведенная температура, $D_{s_{20}^{(A)}} = \langle P_2(\vartheta_A) - s_2^{(A)}\rangle_0^2 = {}^{18}/_{35}s_{40}^{(A)} + {}^{2}/_{7}s_{20}^{(A)} + {}^{1}/_{5} - (s_{20}^{(A)})^2$ – дисперсия параметра порядка матрицы в отсутствие примеси. Отметим универсальный характер зависимости $s_2^{(A)}(x, T)$ и влияние на концентрационный градиент параметров порядка значений $D_{s_{20}^{(A)}}$. Зависимость $s_2^{(B)}(x, T)$ в силу сделанных выше предположений ($k \ll 1$) сдвигается в область низких приведенных температур, соответствующих области кристаллизации реальных мезоморфных систем. Используя известные результаты расчетов $s_{20}^{(A)}$ и $s_{40}^{(A)}$ [13], несложно получить модельную температурно-концентрационную зависимость параметра порядка матрицы (рис. 2, *а*, *б*). Полученные результаты согласуются с известными экспериментальными данными, обнаруживающими линейное снижение параметра порядка матрицы при введении примесных немезогенных молекул [14, 15].

В случае произвольного соотношения энергетических параметров псевдопотенциалов ($k \lesssim 1$) уравнения самосогласования не разделяются и для нахождения парциальных параметров порядка необходимо использовать процедуру численного расчета. Модельные температурно-концентрационные зависимости $s_2^{(A)}(x, T)$, $s_2^{(B)}(x, T)$ приведены на рис. 3, *а*. Отклонение зависимости $s_2^{(B)}(s_2^{(A)})$ от линейного закона $s_2^{(B)} = k s_2^{(A)}$ (рис. 3, *б*) становится существенным в области достаточно больших значений параметров порядка, когда происходит «замораживание» флуктуационных мод и усиливается ориентирующее влияние матрицы на молекулы примеси. Полученные результаты достаточно точно соответствуют известным экспериментальным данным [14, 16] и могут быть использованы для оценки анизотропного взаимодействия в системе примесных молекул, в том числе и немезогенных.

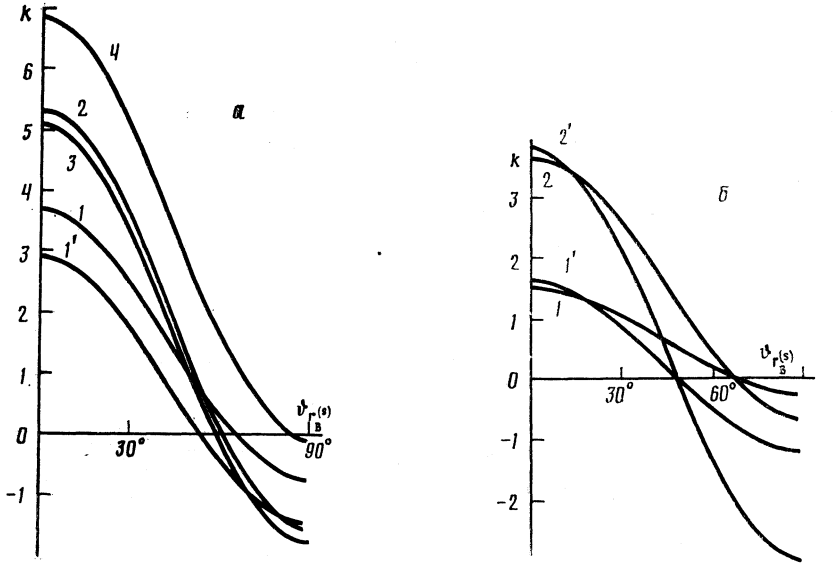



Рис. 4. Зависимости $k=v_2^{(A,B)}/v_2^{(A,A)}=v_2^{(B,B)}/v_2^{(A,B)}$ от параметров ($\Delta_i$, $r$ в Å, $\vartheta$ – в град), характеризующих фрагментарную структуру молекул примеси (*а*) и матрицы (*б*); $a-\Delta_A=14{,}8$; $\Delta_B^{(c)}=7{,}42$; $\Delta_B^{(s)}=7{,}42$ (*1*, *1'*, *2*), 5,29 (*3*) и 14,83 (*4*); $\vartheta_B^{(s)}=0$ (*1–4*) и 90 (*1'*); $r_B^{(s)}=8$ (*1*, *1'*) и 10 (*2–4*); $б-\Delta_B^{(c)}=7{,}42$; $\Delta_A=23{,}24$ (*1*, *1'*) и 14,83 (*2*, *2'*), $\Delta_B^{(s)}=7{,}42$ (*1*, *2*) и 14,83 (*1'*, *2'*); $\vartheta_B^{(s)}=0$ (*1*, *2*) и 90 (*1'*, *2'*); $r_B^{(s)}=8$ (*1*, *2*) и 10 (*1'*, *2'*)

Ограниченность приближения регулярного раствора, в первую очередь пренебрежение ориентационной энтропией смешения, не позволяет достаточно полно исследовать влияние структуры молекул на температурно-концентрационные зависимости парциальных параметров порядка. В то же время некоторые характерные закономерности, связанные с изменением анизотропии межмолекулярного взаимодействия при модельных изменениях структуры молекул могут быть рассмотрены.

На рис. 4, *а* приведены расчетные зависимости

$$k=v_2^{(A,B)}/v_2^{(A,A)}=v_2^{(B,B)}/v_2^{(A,B)}=(\Delta_B^{(c)})^2\times$$
$$\times\left[1+2P_2(\vartheta_B^{(s)})\left(\frac{\Delta_B^{(s)}}{\Delta_B^{(c)}}\right)^2+10P_2(\vartheta_{r_B^{(s)}})\left(\frac{r_B^{(s)}}{\Delta_B^{(c)}}\right)^2\right]$$

от параметров, характеризующих фрагментарную структуру молекул примеси (индексы *c* и *s* относятся соответственно к центральному и боковым фрагментам). Изменение знака $k$ описывает переориентацию направления длинной оси молекул примеси относительно направления директора матрицы. Отметим, что при $\vartheta_{r_B}^{(s)}\approx 90°$ и определенном соотношении параметров значения $k$ могут быть достаточно большими. Эта ситуация, по-видимому, реализуется в электрооптических композициях с дихроичными красителями подобной крестообразной формы [12, 17]. Значения $k$ существенно зависят от параметра анизотропии молекул матрицы $\Delta_A$ (рис. 4, *б*), причем характер изменения $k$ при изменении соотношения $\Delta_A$ и $\Delta_B^{(c)}$, $\Delta_B^{(s)}$ качественно соответствует ранее описанной ситуации для бинарной смеси однофрагментных молекул и экспериментальным данным [12, 14].

Таким образом, приведенные результаты позволяют прогнозировать значения параметров ориентационного упорядочения в системе примесных молекул и композиционного материала в целом, тем более, что значения параметра $k$ могут быть получены независимо, например из данных по концентрационной зависимости температуры просветления композиции $T_c(x)$ [2, 3]. В то же время настоящее рассмотрение носит качественный характер в связи с естественными ограничениями модели регулярного раствора и среднеполевого приближения. Кроме того, значения параметров ориентационного упорядочения могут быть значительно изменены в случае проявления макроскопического трансляционного порядка в бинарных жидкокристаллических растворах [18].

В заключение авторы выражают благодарность участникам Киевского городского семинара по жидким кристаллам за участие в обсуждении результатов настоящей работы.

**Список литературы**

1. *Humphries R. L., Luckhurst G. R.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 23. № 4. P. 567.
2. *Humphries R. L., Luckhurst G. R.* // Proc. Roy. Soc. London. 1976. V. A352. P. 41.
3. *Schad Hp., Osman M. A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 11. P. 5710.
4. *Pallfy-Muhoray P., Dunmun D. A., Miller W. H., Bolzarini D. A.* // Liquid crystals and ordered fluids. V. 4. N. Y.: Plenum Press, 1984. 615 p.
5. *Blum L., Torruella A. J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 1. P. 303.
6. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
7. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
8. *Schröder H.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 5. P. 3271.
9. *Варшалович Д. А., Херсонский В. К., Шибанов Ю. А.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1204.
10. *Герасимов А. А.* // Укр. физ. журн. 1982. Т. 27. № 9. С. 1314.
11. *Герасимов А. А., Штифанюк П. П.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 12. С. 1609.
12. *Титов В. В., Иващенко А. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 4. С. 176.
13. *Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. № 6. P. 1031.
14. *Esnault P., Volino F., Gauthier M. M., Giroud-Godquin A. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 139. № 3–4. P. 217.
15. *Dowell F.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 8. P. 4012.
16. *Ferruti P., Gill D., Harpold H. A., Klein M. P.* // Ibid. 1969. V. 50. № 10. P. 4545.
17. *Ivashenko A. V., Rumjantsev V. P., Lasareva V. G. et al.* // The 4-th intern. liquid crystals conference of socialist countries. Abstracts. Tbilisi, 1981. V. 1. P. 253.
18. *Zachajevsky Ja. V., Boij A. A., Kazlauskas P.-A. V., Paulikas P. P.* // Ibid. V. 1. P. 58.

Поступила в редакцию
21.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.122.2:541.133+532(13+14)

© 1991 г.

*Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.*

# ПРОЦЕССЫ АССОЦИАЦИИ В СИСТЕМЕ БРОМИД ТЕТРА-*н*-БУТИЛАММОНИЯ — БЕНЗОЛ

С применением методов физико-химического анализа (кондукто-, вискози- и волюмометрия) изучены процессы ассоциации бромида тетра-*н*-бутиламмония и взаимодействия его с бензолом в широкой области изменения состава растворов (от разбавленных растворов до расплава соли) и температуры (от 20 до 120° С). Дана теоретическая интерпретация зависимости электропроводности растворов от состава. На основе развиваемой авторами теории электропроводности концентрированных растворов электролитов, получено уравнение, описывающее электропроводность во всей изученной области концентраций. Рассчитаны кажущиеся энергии активации вязкого течения ($\Delta E_\eta$) и электропроводности ($\Delta E_\varkappa$), параметры уравнения Фогеля – Фульчера – Таммана для всех растворов. Обнаружено аномальное для систем соль – растворитель изменение соотношения между величинами $\Delta E_\eta$ и $\Delta E_\varkappa$ при варьировании концентрации соли. Обсуждена зависимость состава ассоциатов бромида тетра-*н*-бутиламмония от концентрации.

Исследование растворов солей в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (ДП) имеет важное значение для развития теории ассоциации ионов [1, 2]. Если для крайне разбавленных растворов электролитов закономерности ассоциации ионов и влияние на нее различных факторов (ДП растворителя, температуры и др.) в целом выявлены, то для концентрированных растворов еще многое остается неясным [1—3]. Так, вопрос о степени ассоциации (агрегации) ионов и ионных пар, величине образующихся в растворе ионных агрегатов в зависимости от концентрации, температуры, свойств растворителя и строения ионов соли в настоящее время остается открытым.

Данная работа является продолжением проводимых нами исследований систем электролит — растворитель [4—6] с целью нахождения закономерностей влияния процессов ассоциации (автокомплексования) электролита и его взаимодействия с растворителем на электролитические свойства растворов в широкой области изменения состава и температуры. Объектом исследования была выбрана органическая соль — бромид тетра-*н*-бутиламмония (БТБА) — имеющая относительно низкую температуру плавления и хорошо растворяющаяся в растворителях различной природы.

Изучены электропроводность ($\varkappa$), вязкость ($\eta$), плотность, а также термодинамические характеристики процессов активации вязкого течения и электропроводности системы БТБА — бензол от разбавленных растворов до расплава соли в интервале температур от 20 до 120° С.

## Экспериментальная часть

Используемый в работе бромид тетра-*н*-бутиламмония три раза перекристаллизовывали из ацетона, высаливая эфиром [7], а затем, после предварительной сушки, перекристаллизовывали из очищенного бензола [8]. Соль сушили в вакуумном эксикаторе над $CaCl_2$ при 40–45° С. Температура плавления очищенных образцов лежала в пределах 119,5–120° С. Плотность, вязкость и удельная электропроводность расплава БТБА при 120° С равны 1007,8±7 кг·м$^{-3}$, 89,6±±1 мПа·с, 0,146±0,002 См·м$^{-1}$ соответственно.

Бензол чистили в соответствии с рекомендациями [9]. Методики приготовления растворов, измерений и обработки результатов не отличаются от ранее описанных [4]. Энергии активации вязкого течения и электропроводности рассчитывали из линейных участков зависимости $\lg \eta(\varkappa)$ от $1/T$. Величины свойств растворов при 120° С, если она превышала их температуру кипения, определяли экстраполяцией по уравнению Фогеля – Фульчера – Тамманна [10–12]

$$\lg \eta(\varkappa) = A + B(T - T_0)^{-1}. \qquad (1)$$

## Обсуждение результатов

Результаты измерений электропроводности, вязкости и плотности приведены в табл. 1 и 2. Значения констант $A$, $B$ и $T$ уравнения (1) приведены в табл. 3.

Изотермы удельной электропроводности системы БТБА — бензол проходят через максимум (рис. 1), что характерно для систем соль — растворитель [13, 14]. Однако обращает на себя внимание высокая концентрация соли, при которой появляется максимум $\varkappa$ (27 мол.%), а также необычный ход изотермы $\varkappa$ до 20 мол.% БТБА (рис. 1). В этой области концентраций изотерма $\varkappa$ выпукла к оси состава, тогда как во всех, ранее изученных нами системах БТБА — хлороформ,— диметилсульфоксид [4],— нитрометан,— ацетонитрил [5],— пиридин [6] изотермы до максимума вогнуты к оси состава. Такой ход изотермы $\varkappa$ системы БТБА — $C_6H_6$ обусловлен, по-видимому, значительной ассоциацией соли в растворе. Так, по данным [15–18], алкиламмониевые соли сильно ассоциированы в бензоле, причем число молекул соли, входящих в ионные группировки, достигает 40 в зависимости от концентрации соли, размеров и строения ее ионов.

С ростом температуры электропроводность растворов БТБА — $C_6H_6$ растет, а положение максимума $\varkappa$ практически не меняется (рис. 1), что также отличает данную систему от изученных ранее [4–6].

Изотермы вязкости выпуклы к оси состава (рис. 1), но лежат значительно выше изотерм, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия компонентов [14]. Наибольшее отклонение логарифма вязкости от аддитивности приходятся на состав 35–40 мол.% БТБА. Плотность системы меняется монотонно по кривым, близким к гиперболе (рис. 1). Максимальное отклонение псевдомольного объема от аддитивности составляет 3,5% и приходится на состав 10–15 мол.% БТБА.

Эти данные свидетельствуют о взаимодействии бромида тетра-*н*-бутиламмония с бензолом [14]. На образование соединений в растворах алкиламмониевых солей в бензоле неоднократно указывалось в литературе [1, 3, 19–21]. Авторы [1] на основании термохимических данных сделали вывод об образовании в растворе соединения состава 1 : 1. Соль, как считают авторы [1, 20], находится в ассоциированном состоянии, а молекулы бензола входят в состав ассоциатов. К аналогичным выводам пришли авторы [21], изучая ИК-спектры растворов БТБА в бензоле.

На взаимодействие БТБА с бензолом указывает также вид диаграмм энергии активации вязкого течения и электропроводности (рис. 2): вели-

*Таблица 1*

**Удельная электропроводность $\varkappa \cdot 10$, См·м$^{-1}$ (*а*) и динамическая вязкость $\eta$, мПа·с (*б*) системы БТБА – бензол (звездочкой отмечены данные, полученные экстраполяцией)**

| БТБА, мол.% | 20° С | | 30° С | | 40° С | | 50° С | | 60° С | | 70° С | | 80° С | | 120° С | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* | *а* | *б* |
| 0 | – | 0,559 | – | 0,557 | – | 0,483 | – | 0,433 | – | 0,391 | – | 0,345 | – | – | – | 0,221 * |
| 3,14 | 0,021 | 1,86 | 0,027 | 1,47 | 0,034 | 1,20 | 0,045 | 1,00 | 0,055 | 0,850 | 0,066 | 0,724 | 0,074 | 0,624 | 0,150 * | 0,371 * |
| 6,08 | – | – | 0,110 | 2,84 | 0,151 | 2,25 | 0,202 | 1,83 | 0,261 | 1,51 | 0,319 | 1,23 | 0,372 | 1,07 | 0,690 * | 0,602 * |
| | 60° С | | 70° С | | 80° С | | 90°С | | 100° С | | 110° С | | 120° С | | | |
| 18,6 | 0,891 | 5,89 | 1,37 | 4,89 | 1,75 | 4,07 | 2,20 | 3,45 | 2,74 | 2,95 | 3,27 | 2,51 | 3,95 | 2,19 | | |
| 29,6 | – | – | 1,54 | 13,8 | 2,05 | 11,9 | 2,56 | 10,2 | 3,04 | 8,90 | 3,54 | 8,03 | 4,07 | 7,08 | | |
| 38,8 | – | – | – | – | 1,66 | 19,9 | 2,06 | 17,7 | 2,47 | 16,1 | 2,86 | 14,7 | 3,39 | 13,6 | | |
| 51,2 | – | – | – | – | – | – | 1,12 | 33,1 | 1,66 | 29,5 | 2,20 | 15,5 | 2,79 | 22,5 | | |
| 63,0 | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,22 | 56,3 | 1,75 | 46,4 | 2,29 | 36,7 | | |
| 74,2 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,51 | 65,3 | 2,04 | 47,2 | | |
| 81,7 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,15 | 93,4 | 1,70 | 60,9 | | |
| 100 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,46 | 89,6 | | |

*Таблица 2*

**Плотность ($d \cdot 10^{-3}$, кг·м$^{-3}$) системы БТБА – бензол (звездочкой отмечены данные, полученные экстраполяцией)**

| БТБА, мол.% | 20° С | 30° С | 40° С | 50° С | 60° С | 70° С | 80° С | 90° С | 100° С | 110° С | 120° С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,8790 | 0,8684 | 0,8577 | 0,8468 | 0,8357 | 0,8247 | – | – | – | – | 0,769 * |
| 3,14 | 0,8985 | 0,8898 | 0,8816 | 0,8722 | 0,8637 | 0,8552 | – | – | – | – | 0,811 * |
| 6,08 | – | 0,9369 | 0,9257 | 0,9148 | 0,9020 | 0,8914 | 0,8817 | – | – | – | 0,833 * |
| 17,4 | – | – | – | 0,9678 | 0,9589 | 0,9509 | 0,9411 | 0,9318 | 0,923 | – | 0,905 * |
| 29,6 | – | – | – | – | 0,9783 | 0,9734 | 0,9665 | 0,9613 | 0,9557 | 0,9498 | 0,945 * |
| 38,8 | – | – | – | – | 0,9918 | 0,9878 | 0,9829 | 0,9779 | 0,9741 | 0,9697 | 0,965 * |
| 51,2 | – | – | – | – | – | 1,0014 | 1,0012 | 1,0010 | 1,0007 | 0,9997 | 0,990 |
| 63,0 | – | – | – | – | – | – | 1,0094 | 1,0078 | 1,0063 | 1,0048 | 1,000 |

*Таблица 3*

**Параметры уравнения Фогеля – Фульчера – Таммана**

| БТБА, мол.% | Электропроводность | | | Вязкость | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | *T* | *A* | *B* | *T* |
| 0 | – | – | – | −0,57009 | 0,089 | 356,7 |
| 3,14 | 0,3304 | −300,4 | 144,4 | −1,475 | 285,9 | 129,05 |
| 6,08 | 0,8168 | −209,0 | 187,8 | −2,344 | 757,8 | 32,15 |
| 18,6 | 1,501 | −134,4 | 246,0 | −2,096 | 971,7 | −6,044 |
| 29,6 | 1,292 | −90,12 | 261,2 | −0,1553 | 225,7 | 169,2 |
| 38,8 | 1,502 | −163,7 | 225,4 | 0,5912 | 93,20 | 221,3 |
| 51,2 | 1,273 | −76,91 | 300,1 | 1,945 | 44,83 | 467,7 |
| 63,0 | 1,161 | −62,91 | 314,5 | 2,619 | 98,37 | 486,3 |

чины $\Delta E_\eta$ и $\Delta E_\varkappa$ проходят через максимум в той же области концентраций соли, в которой наблюдается наибольшее сжатие системы. Интересно отметить, что $\Delta E_\eta > \Delta E_\varkappa$ (что типично для растворов и расплавов электролитов) лишь в области концентраций от 100 до 75 мол.% БТБА, тогда как при меньшей концентрации соли $\Delta E_\eta < \Delta E_\varkappa$. Такое изменение соотношения между величинами $\Delta E_\eta$ и $\Delta E_\varkappa$ для систем соль – растворитель довольно необычно. Нам известен еще только один подобный случай, реализующийся в системе БТБА – $CCl_4$ [22]. При отнесении электропроводности к постоянной вязкости [13], максимум на изотермах $\varkappa\eta$ исчезает (рис. 3), и они приобретают *S*-образный вид: изотерма $\varkappa\eta$ выпукла к оси состава, как и изотерма $\varkappa$, при концентрации соли меньше 20 мол.%. Зависимость $\lg(\varkappa\eta)$ от $\lg c$ (моль/л) выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, близким к трем. Согласно [23, 24], такой вид зависимости свидетельствует о том, что электропроводность системы БТБА – бензол во всей изученной области концентраций (от 2 мол.% до расплава соли) определяется одним процессом автокомплексования и электролитической диссоциации автокомплекса на два иона

$$n\text{БТБА} \rightleftarrows (\text{БТБА})_n \rightleftarrows K^+ + A^-. \qquad (2)$$

Причем стехиометрический коэффициент $n$, определенный по тангенсу угла наклона зависимости $\lg(\varkappa\eta)$ от $\lg c$, равен 6. Изотерма $\varkappa\eta$ системы БТБА – $C_6H_6$ при 120° С адекватно описывается уравнением, выведенным для систем электролит – индифферентный растворитель [23, 24]

$$\varkappa\eta = \varkappa_1\eta_1 (V_1/V)^{n/2} x^{n/2} = 315{,}5 \cdot 10^6 \ (x/V)^3, \qquad (3)$$

где $\varkappa_1$, $\eta_1$ и $V_1$ – удельная электропроводность, вязкость и мольный объем расплава электролита, $V$ – псевдомольный объем раствора, $x$ – мольная доля электролита.

Хорошее соответствие экспериментальной изотермы $\varkappa\eta$ и рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия компонентов (рис. 3) позволяет заключить, что электропроводность системы БТБА – $C_6H_6$ обусловлена процессом (2). На первый взгляд такой вывод находится в противоречии с другими данными физико-химического анализа, ИК-спектроскопии [21] и термохимических измерений [1, 20], которые свидетельствуют о взаимодействии БТБА с бензолом. В действительности же это взаимодополняющие данные, указывающие на то, что электролитические

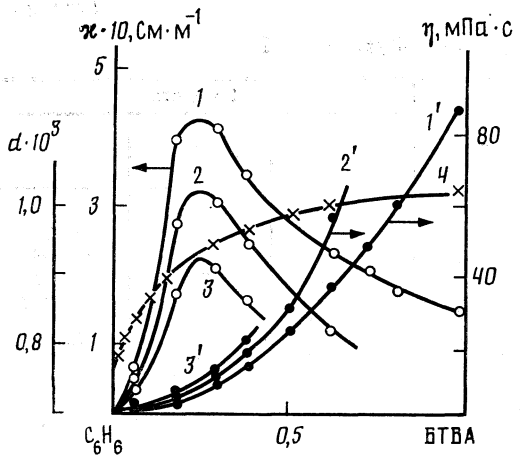



Рис. 1

Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (*1–3*), динамической вязкости (*1′–3′*) и плотности (*4*) бинарной системы бензол – бромид тетра-*н*-бутиламмония: *1*, *1′*, *4* – 120; *2*, *2′* – 100; *3*, *3′* – 80° С

Рис. 2. Энергия активации вязкого течения (*1*) и электропроводности (*2*)

Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности, исправленной на вязкость, при 120° С в простых (*1*) и логарифмических координатах (*2*). Сплошная линия – экспериментальные значения, точки на кривой *1* – расчет по уравнению (*3*)

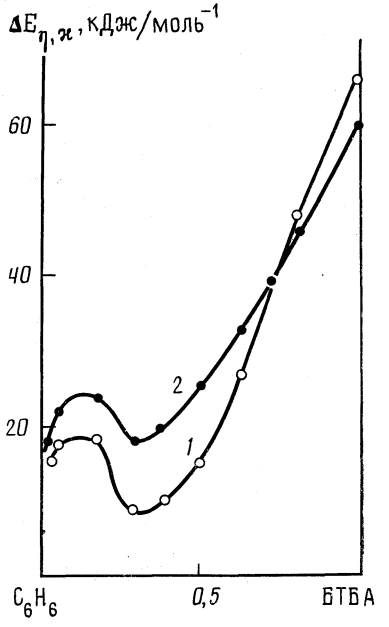



Рис. 2

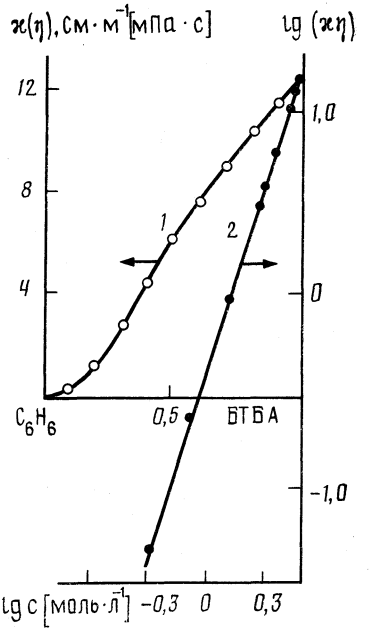



Рис. 3

свойства системы БТБА – $C_6H_6$ в области концентраций от 2 до 100 мол.% БТБА определяются главным образом одним процессом автокомплексования соли и электролитической диссоциации автокомплекса на два иона, тогда как другие возможные процессы образования соединений и диссоциации соли влияют несущественно.

Проведенное нами исследование позволяет высказать также некоторые соображения относительно зависимости размеров образующихся в растворе агрегатов от концентрации соли. По мнению авторов работ [15–18, 25, 26] для каждой соли в любом растворителе существует концентрация, при которой размеры агрегатов максимальны. Однако по дан-

ным [1, 20] ни на зависимости логарифма коэффициентов активности недиссоциированной части соли, вычисленных без учета агрегации из криоскопических данных [15—18], от логарифма моляльности, ни на зависимости теплот растворения и избыточной энтропии бензола от концентрации для растворов $Bu_4NCNS$, $Bu_3AmI$ и $Bu_4NBr$ в бензоле не обнаружено никаких аномалий, указывающий на максимум агрегации. На основании этого авторы [1, 20] делают вывод об отсутствии действительного максимума агрегации подобных солей. Выводы же авторов работ [15—18, 25, 26] о наличии максимума агрегации солей сделаны по данным криоскопии на основании допущений, не применимых к этим системам [1, 27, 28]. В работе [1] было предложено, что состав агрегатов не должен меняться с концентрацией. Наши кондуктометрические данные подтверждают это предположение: в области концентрации соли от 2 до 100 мол.% электролитические свойства раствора определяет один процесс автокомплексования бромида тетра-*н*-бутиламмония со стехиометрическим коэффициентом, равным шести.

### Список литературы


1. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1976. 328 с.
2. *Сухотин А. М.* Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: ГХИ, 1959. 96 с.
3. *Гордон Д.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
4. *Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 42.
5. *Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* // Там же. 1983. № 2. С. 39.
6. *Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* / Там же. 1986. № 2. С. 32.
7. *Evans D. E., Zawoyski C., Kay R. L.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3878.
8. *Lind J. E., Sageman D. R.* // Ibid. 1970. V. 74. P. 3269.
9. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
10. *Vogel H.* // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.
11. *Fulcher G. S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1925. V. 8. P. 339.
12. *Tamman G., Hesse W.* // Z. anorg. und allgem. Chem. 1929. B. 156. S. 245.
13. *Усанович М. И.* Исследования в области растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. 363 с.
14. *Фиалков Ю. Я.* Двойные жидкие системы. Киев: Техника, 1969. 270 с.
15. *Geddes I. A., Kraus Ch. A.* // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 595.
16. *Rothrock D. A., Kraus Ch. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1699.
17. *Young H. S., Kraus Ch. A.* // Ibid. 1951. V. 73. P. 4732.
18. *Copenhafer D. T., Kraus Ch. A.* // Ibid. 1951. V. 73. P. 4557.
19. *Plati J., Taylor E. G.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 3426.
20. *Федотова Г. В.* Термодинамическое исследование бензольных растворов бромида тетрабутиламмония и иодида трибутиламмония: Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИЦБП, 1969. 117 с.
21. *Barker C., Yarwood J.* // Faraday Symp. Chem. Soc. 1977. № 11. P. 136.
22. *Denning K. F., Plambeck J. A.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 1600.
23. *Ивашкевич А. Н.* Кондуктометрический анализ двух- и трехкомпонентных систем, образованных бромидом тетра-*н*-бутиламмония (лития) с растворителями различной природы: Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: КГУ, 1983. 187 с.
24. *Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С. 887.
25. *Kraus Ch. A.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 129.
26. *Kraus Ch. A.* // Ibid. 1954. V. 58. P. 673.
27. *Комаров Е. В., Комаров В. Н.* // Радиохимия. 1970. Т. 12. С. 302.
28. *Комаров Е. В.* // Там же. 1970. Т. 12. С. 312.



Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата



Поступила в редакцию
2.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.8+532.74+546.289'241

© 1991 г.

*Шишкин А. В.*

# ФУНКЦИЯ СТАБИЛЬНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АССОЦИИРОВАННОГО РАСТВОРА. РАСЧЕТ ДЛЯ СИСТЕМЫ Ge — Te

Получено аналитическое выражение для функции стабильности многокомпонентного ассоциированного раствора. Проведен расчет для системы Ge — Te, он показал, что максимум устойчивости отвечает составу 80 ат.% Te, которому соответствуют особые точки на концентрационных зависимостях физико-химических свойств.

Применение теории ассоциативных равновесий при объяснении и описании термодинамических и структурных характеристик получило в настоящее время широкое распространение не только для органических, но также, в значительной мере, и для металлических, полупроводниковых и солевых расплавов. Хотя в подавляющем большинстве случаев рассматриваются бинарные системы, однако успешное применение данного метода позволяет говорить о перспективности его использования и для случая многокомпонентных систем.

Наибольший интерес представляет описание структурочувствительных свойств, таких как структурные факторы и вторые производные энергии Гиббса по температуре, давлению и концентрации. Аналитические выражения для парциальных структурных факторов многокомпонентного ассоциированного раствора получены нами в работах [1, 2] и требуют дополнительно лишь выбора потенциала взаимодействия между частицами, составляющими ассоциированный раствор. Аналитические выражения для коэффициента объемного расширения, изотермической сжимаемости и теплоемкости многокомпонентного ассоциированного раствора легко получаются из выражений, представленных для случая бинарной смеси в работе [2], и имеют аналогичный вид.

В данной работе рассматривается функция, характеризующая устойчивость системы относительно изменения состава, которой является вторая производная энергии Гиббса по мольной доле. Получение аналитического выражения, во-первых, значительно упрощает анализ, а во-вторых, не требует сложных вычислительных методов для получения второй производной, например применение сплайн-функций, как это сделано в работе [3] даже для случая бинарной идеальной ассоциированной смеси, в которой образуется ассоциат лишь одного вида. Знание функции стабильности важно в случае отклонения особой точки на концентрационной зависимости физико-химического свойства от состава конгруэнтно плавящегося соединения, так как в этом случае особая точка может отвечать составу, имеющему максимальную избыточную стабильность.

Для одного моля $M$-компонентного раствора, в котором происходит $L$

реакций ассоциации так, что в растворе имеют место $N=M+L$ различных видов частиц, в соответствии с уравнением материального баланса мольные доли $k$-го и $l$-го мономеров в растворе могут быть выражены через $y_i$-мольные доли ассоциатов и $x_k$-мольную долю $k$-го компонента следующим образом:

$$y_k=x_k-\sum_{i>M} y_i(\nu_{ki}-\lambda_i x_k), \qquad \lambda_i=\sum_{j=1}^{M}\lambda_{ji}-1,$$

$$y_l=\xi_{kl}-x_k-\sum_{i>M} y_i(\nu_{li}-\lambda_i(\xi_{kl}-x_k)), \tag{1}$$

$$\xi_{kl}=1-\sum_{j\neq k,l} x_j, \qquad x_l=\xi_{kl}-x_k. \tag{2}$$

В выражениях (1), (2) и далее везде индексы $i$, $s$ обозначают сортность частиц, составляющих раствор, и изменяются в пределах от 1 до $N$; индексы $j$, $k$, $l$, $m$, $n$ обозначают компонент или мономер и изменяются от 1 до $M$; $\nu_{ji}$ — стехиометрический коэффициент $j$-го компонента в реакции образования $i$-го ассоциата.

В соответствии с определением химического потенциала, можно записать известное соотношение

$$(\partial g/\partial x_k)_{T,p,x_{j\neq k,l}}=\Delta\mu_{kl}=\mu_k-\mu_l, \tag{3}$$

где $\mu_k$ и $\mu_l$ — химические потенциалы $k$-го и $l$-го компонентов, а $g$ — энергия Гиббса одного моля $M$-компонентного раствора. В ассоциированном растворе химический потенциал компонента равен химическому потенциалу мономера [4], и

$$\mu_k=\mu_k^{\circ}(T,\ p)+RT\ln y_k+RT\ln\gamma_k, \tag{4}$$

где $\gamma_k$ — коэффициент активности $k$-го мономера. В общем случае представляет интерес получение производной вдоль любой прямой, пересекающей пространство составов. Тогда между переменными $x_l$ и $x_k$ появляется $M-2$ дополнительных уравнения связи к уравнению (2)

$$x_l=\varepsilon_{kl}x_k+\xi_{kl}. \tag{5}$$

В соответствии с выражениями (3) и (5):

$$(\partial g/\partial x_k)_{T,p}=\Delta\mu_{kn}-\sum_{l\neq k,n}\Delta\mu_{nl}\varepsilon_{kl}=\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,n}}+$$
$$+\sum_{l\neq k,n}\left(\frac{\partial g}{\partial x_l}\right)_{T,p,x_{j\neq n,l}}\left(\frac{\partial x_l}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,l,n}}. \tag{6}$$

Отсюда получаем, что

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_k^2}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\Delta\mu_{kn}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j=k,n}}-\sum_{l\neq k,n}\varepsilon_{kl}\left(\frac{\partial\Delta\mu_{nl}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,n}}+$$
$$+\sum_{m\neq k,n}\varepsilon_{km}\left(\frac{\partial\Delta\mu_{kn}}{\partial x_m}\right)_{T,p,x_{j\neq n,m}}-\sum_{l,m\neq k,n}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{km}\left(\frac{\partial\Delta\mu_{nl}}{\partial x_n}\right)_{T,p,x_{j\neq n,m}}, \tag{7}$$

где в соответствии с (3) и (4)

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu_{kl}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}=\frac{RT}{y_k y_l}\left(y_l\left(\frac{\partial y_k}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}-y_k\left(\frac{\partial y_l}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}\right)+$$

$$+\frac{RT}{\gamma_k\gamma_l}(\gamma_l(\partial\gamma_k/\partial x_k)_{T,p,x_{j\neq k,m}}-\gamma_k(\partial\gamma_l/\partial x_k)_{T,p,x_{j\neq k,m}}). \qquad (8)$$

Дифференцируя (1), получаем

$$\left(\frac{\partial y_k}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,l}}=1+\sum_{i>M}y_i\lambda_i-\sum_{i>M}(\nu_{ki}-\lambda_i x_k)\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,l}}, \qquad (9)$$

$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}=-\left(1+\sum_{i>M}y_i\lambda_i\right)\delta_{lm}-\sum_{i>M}(\nu_{li}-\lambda_i x_l)\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}},$$

где $\delta_{lm}$ — символ Кронекера. Подставляя (1) и (9) в (8), имеем

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu_{kl}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}=\frac{RT}{y_k y_l}\left\{\left(1+\sum_{i>M}y_i\lambda_i\right)(y_l+\delta_{lm}y_k)+\right.$$

$$\left.+\sum_{i>M}\left[\alpha_{ikl}+\sum_{s>M}y_s[(\nu_{ls}\nu_{ki}-\nu_{li}\nu_{ks})+\lambda_s\alpha_{ikl}-\lambda_i\alpha_{skl}]\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}\right]\right\}+$$

$$+\frac{RT}{\gamma_k\gamma_l}\left[\gamma_l\left(\frac{\partial\gamma_k}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j,k\neq m}}-\gamma_k\left(\frac{\partial\gamma_l}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}}\right]. \qquad (10)$$

Подстановка (10) в (7) дает искомое выражение. Выражения для коэффициентов активности и их производных могут быть найдены в каждом конкретном случае. Производные в выражении (8) могут быть найдены также решением системы $M$ линейных уравнений вида

$$(\partial y_l/\partial x_k)_{T,p,x_{j\neq k,m}}=(-\delta_{lm})^{(1-\delta_{kl})}\left(1+\sum_{i>M}y_i\lambda_i\right)-$$

$$-\sum_{i>M}y_i(\nu_{li}-\lambda_i x_l)\sum_n\frac{\nu_{ni}}{y_n}(\partial y_n/\partial x_k)_{T,p,x_{j\neq k,m}},$$

вытекающих из выражений (9) с учетом, что $y_i=K_i\prod_{n=1}^{M}y_n^{\nu_{ni}}$, $\gamma_i=\gamma_n=1$.

В простейшем случае образования ассоциата лишь одного вида в бинарном идеальном ассоциированном растворе

$$(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,p}=\frac{RT}{y_1y_2}\left[(1+\lambda_3y_3)(1-y_3)+\alpha_{321}\left(\frac{\partial y_3}{\partial x_2}\right)_{T,p}\right]. \qquad (11)$$

Из выражения (11) следует, что

$$(\partial^3 g/\partial x_2^3)_{T,p}=\frac{RT}{(y_1y_2)^2}\left[\left(2\lambda_3(1-y_3)\left(\frac{\partial y_3}{\partial x_2}\right)_{T,p}+\alpha_{321}\left(\frac{\partial^2 y_3}{\partial x_2^2}\right)_{T,p}\right)y_1y_2-\right.$$

$$\left.-((1+\lambda_3y_3)(1-y_3)+\alpha_{321}(\partial y_3/\partial x_2))_{T,p})(\partial(y_1y_2)/\partial x_2)_{T,p}\right]. \qquad (12)$$

Когда $(\partial^3 g/\partial x_2^3)_{T,p}=0$, то $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,p}$ имеет экстремум. В простейшем случае $\nu_1=\nu_2=\nu$ имеется максимум на составе, отвечающем стехиометрии ассоциата, так как $(\partial y_3/\partial x_2)_{T,p}=0$ и $\alpha_{321}=0$, при $x_2={}^1/_2$, а функция $y_1y_2$ имеет максимум также на этом составе, поскольку $y_3=K(y_1y_2)^\nu$. В случае $\nu_1\neq\nu_2$ экстремум произведения $y_1y_2$ отклоняется от стехиометрического состава ассоциата и, следовательно, будет иметь место отклонение максимума функции $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,p}$ от данного состава, что подтверждается расчетами в работе [3]. Причем отклонение будет тем меньше, чем сильнее ассоциация, поскольку в пределе $\lim\limits_{K\to\infty} y_1y_2=0$ и максимум функции $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,p}$, уходя в бесконечность, будет приближаться к составу, отвечающему составу ассоциата.

В случае идеального раствора имеем

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_{kl}{}^{id}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,m}} = \frac{RT}{x_k x_l}(x_l+\delta_{lm}x_k). \qquad (13)$$

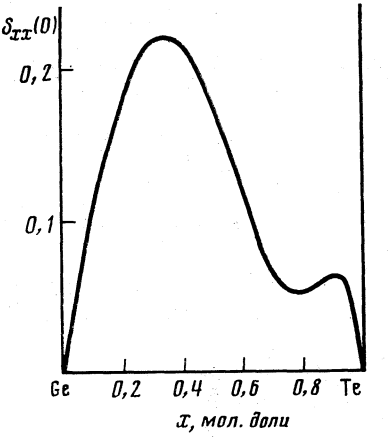
Подставляя (13) в (7), получаем

$$\left(\frac{\partial^2 g^{id}}{\partial x_k^2}\right)_{T,p} = RT\sum_{l=2}^{M}\frac{\varepsilon_{kl}{}^2}{x_l}. \qquad (14)$$

Из (7), (10) и (14) можно найти функцию стабильности системы в результате изменения состава вдоль прямой, описываемой уравнениями (5),

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_k^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_k^2}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial^2 g^{id}}{\partial x_k^2}\right)_{T,p}. \qquad (15)$$

В системе Ge — Te имеет место одно конгруэнтно плавящееся соединение GeTe. Однако концентрационные зависимости физико-химических и структурных свойств данной системы в жидком и стеклообразном состояниях имеют особенность (экстремум или точку перегиба) на составе, значительно смещенном в сторону теллура от эквиатомного состава. Часто особой точке соответствует состав 80 ат.% Te (электрические, оптические, фотоэлектрические, термические, диффузионные и структурные свойства [5—11]). Следует отметить, что термодинамические свойства системы могут быть описаны моделью идеального ассоциированного раствора с двумя ассоциатами GeTe и $GeTe_2$ [2, 12, 13], что подтверждается также результатами работ [14, 15]. Поэтому высказываются предположения, что в жидком и стеклообразном состояниях структуры GeTe, $GeTe_2$ и $GeTe_4$ обладают особой устойчивостью. Если повышенная устойчивость структур GeTe и $GeTe_2$ вполне понятна с точки зрения ассоциированного раствора, в котором присутствуют соответствующие ассоциаты, то повышенная устойчивость структуры типа $GeTe_4$ не очевидна.



Для бинарной смеси устойчивость системы удобно рассматривать в виде концентрационной зависимости флуктуационного структурного фактора в длинноволновом пределе

$$S_{xx}(0)=RT/(\partial^2 g/\partial x^2)_{T,p}, \qquad (16)$$

характеризующего среднеквадратичные флуктуации концентрации [16].

Расчет зависимости $S_{xx}(0)$ для системы Ge — Te, проведенный на основе модели идеального ассоциированного раствора с ассоциатами GeTe и $GeTe_2$ по данным работы [12], представлен на рисунке. Максимум избыточной устойчивости (минимум $S_{xx}(0)$) соответствует составу 80 ат.% Te. Итак, можно утверждать, что смещение особой точки на концентрационных зависимостях физико-химических и структурных свойств в системе Ge — Te объясняется наличием в расплавах структур типа GeTe и $GeTe_2$ и повышенной стабильностью состава 80 ат.% Te.

Таким образом, полученные выражения позволяют быстро и достаточно просто рассчитывать на ЭВМ пространство функции стабильности в многокомпонентном ассоциированном растворе, в частности соответствующие значения для любого квазибинарного разреза, и проводить физико-химический анализ исследуемых смесей.

### Список литературы


1. *Глазов В. М., Шишкин А. В.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Ч. I. М., 1989. С. 85–86.
2. *Шишкин А. В.* Термодинамические свойства и особенности структуры расплавов в системах $A^{IV}$ – Te ($A^{IV}$ – Ge, Sn, Pb): Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИЭТ, 1989. 439 с.
3. *Мораческий А. Г., Мокриевич А. Г., Майорова Е. А.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 6. С. 1209.
4. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
5. *Philip J., Madhuzoodanan K. N.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 6, P. 4127.
6. *Schnurnberg W., Thurn H., Krebs H.* // Ber. Bunsenges. 1976. B. 80. № 8. S. 730.
7. *Tschirner H.-U., Born T., Neumann H. et al.* // Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt, 1986. B. 28. H. 2. S. 249.
8. *Valiant J. C., Faber T. E.* // Phil. Mag. 1974. V. 29. No. 3. P. 571.
9. *Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R.* // Phil. Mag. B. 1988. V. 57. No. 1. P. 49.
10. *Ichikawa K., Kameda Y., Xu Q., Misawa M.* // J. Non. Cryst. Solids. 1987. V. 95&96. Pt. 1. P. 185.
11. *Шишкин А. В.* // Тез. докл. республ. конф. «Физико-химические основы получения и исследования полупроводниковых материалов в твердом и жидком состоянии». Куляб, 1989. С. 61.
12. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2155.
13. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* // Там же. 1984. Т. 58. № 2. С. 333.
14. *Tsunetomo K., Sugishima T., Imura T., Osaka Y.* // J. Non.– Cryst. Solids. 1987. V. 95&96. Pt. 1. P. 509.
15. *de Neufville J. P.* // Ibid. 1972. V. 8–10. P. 85.
16. *Bhatia A. B., Thornton D. E.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. No. 8. P. 3004.



Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт теплофизики
Новосибирск



Поступила в редакцию
20.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ*

УДК 541.49

© 1991 г.

*Гольдштейн И. П., Хамаганова Л. Д., Федотов А. Н., Домнина Е. С.*

# ЭЛЕКТРОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ И КВАТЕРНИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА АЗОЛОВ

С целью выявить взаимосвязь между электронодонорными свойствами азолов и их склонностью к переходу в кватернизованное состояние проведен анализ корреляции теоретически рассчитанного индекса $n$-донорной способности $\Phi_D$ ряда производных имидазола, пиразола, оксазола и тиазола с константами скоростей ($k$) взаимодействия этих соединений с метилиодидом в ацетонитриле. Получено линейное соотношение с достаточно высоким коэффициентом корреляции 0,95: $\Phi_D = 0{,}0319 \lg k + 1{,}382$.

Для установления электронного строения продуктов присоединения $CH_3I$ к азолам в хлороформе проведено сопоставление экспериментально измеренных дипольных моментов ряда азолийметилиодидов с результатами квантово-химических расчетов модельного соединения 1-винилимидазолийметилхлорида в двух состояниях: молекулярного комплекса и ионной пары. Показано, что в таком сравнительно малополярном растворителе, как хлороформ ($\varepsilon = 4{,}7$), исследованные соединения имеют структуру молекулярных $n\sigma$-комплексов.

Сделан вывод, что структура переходного состояния в процессах кватернизации азолов подобна молекулярным комплексам, в которых азолы выступают в роли $n$-доноров, а галоидалкилы – в роли $\sigma$-акцептора электронов.

Одной из весьма актуальных проблем современной физической органической химии является установление взаимосвязи между реакционной способностью молекул и их координационными свойствами. В этой связи большой интерес для исследователей представляют реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения.

В данной работе сделана попытка выявить взаимосвязь между $n$-донорными свойствами соединений ряда азолов (индексов $\Phi_D$) и их реакционной способностью в процессах взаимодействия с галоидалкилами, которые, как полагают авторы работ [1, 2], приводят к образованию четвертичных азолиевых солей.

Для решения поставленной задачи использован предложенный ранее [3] метод теоретической оценки $n$-донорной способности молекул, основанный на квантово-химических расчетах с выделением базисных гибридных орбиталей (ГО) неподеленных пар электронов (НП) гетероатомов, по вкладам которых в молекулярные орбитали определяется индекс $\Phi_D$.

С применением этого метода рассчитаны индексы $\Phi_D$ всех гетероатомов, входящих в состав азольных циклов ряда производных имидазола, пиразола, оксазола и тиазола. Проведен анализ корреляции полученных значений $\Phi_D$ с константами скоростей ($k$) реакции взаимодействия исследованного ряда соединений с иодистым метилом в ацетонитриле, взятыми из работы [4]. С целью установить электронное строение продуктов этой реакции проведен квантово-химический расчет модельного соединения 1-винилимидазолийметилиодида с вариацией расстояний N—C и C—Cl. Результаты такого сопоставления позволили выявить наиболее вероятную структуру исследованных соединений в малополярной среде.

## Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты проводили методом ППДП/2 с заданной геометрией молекул [5]. Величину $\Phi_D$ рассчитывали по формуле [3]

$$\Phi_D = -[(C_{\text{нп}}^i)^2/E_i]\exp\left[-\frac{(2-P)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad (1)$$

где $C_{\text{нп}}^i$ и $E_i$ — вклад ГОНП в $i$-тую МО и энергия этой МО соответственно, $P$ — заселенность ГОНП, $\sigma$ — подбираемый параметр, равный 0,19 для НП атома $N$, 0,25 для НП атома O и 0,05 для НП атома S.

Синтез азолийметилиодидов осуществляли по методике, описанной в литературе [1]. Дипольные моменты измеряли на диэлькометре Ш2-5, выпускаемом Ангарским ОКБА НПО «Химавтоматика».

## Обсуждение результатов

Полученные значения индексов $\Phi_D$, дипольных моментов $\mu$ исследованных соединений, измеренных в хлороформе, и взятые из литературы логарифмы констант скоростей ($\lg k$) их реакций с $CH_3I$ в ацетонитриле приведены в таблице. Ранее было показано, что $n$-донорной способностью обладают лишь те гетероатомы, значения $\Phi_D$ которых выше 1,3 [3]. Судя по низким значениям $\Phi_D < 1{,}3$, атом N в положении 1 имидазолов и пиразолов, а также атомы O и S оксазолов и тиазолов соответственно $n$-донорной способностью не обладают. Существенно более высокие значения $\Phi_D > 1{,}3$, свидетельствующие о наличии $n$-донорной способности, имеют атомы азота в положении 3 гетероцикла имидазолов (соед. 1—3), оксазола (соед. 6), тиазола (соед. 7) и в положении 2 пиразолов (соед. 4 и 5). Сопоставление значений $\Phi_D$ этих атомов позволяет сделать вывод о том, что донорная способность исследованных соединений зависит от строения их гетероцикла и изменяется в последовательности: имидазол>пиразол>>тиазол>оксазол.

Как показал анализ, проведенный с помощью метода наименьших квадратов, между величинами $\lg k$ указанного ряда соединений и значениями индексов $\Phi_D$ атомов $N_3$ имидазолов, оксазолов, тиазолов и $N_2$ пиразолов имеет место линейная корреляция

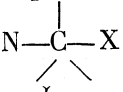
$$\Phi_D = 0{,}0319 \lg k + 1{,}38, \quad r = 0{,}95. \qquad (2)$$

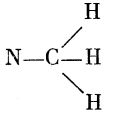
Наличие такой корреляции дает основание сделать вывод, что центрами присоединения галоидалкила в азольных циклах различного строения являются атомы азота, НП которых способны проявлять электронодонорные свойства ($n$-доноры). При этом с ростом $n$-донорной способности азо-

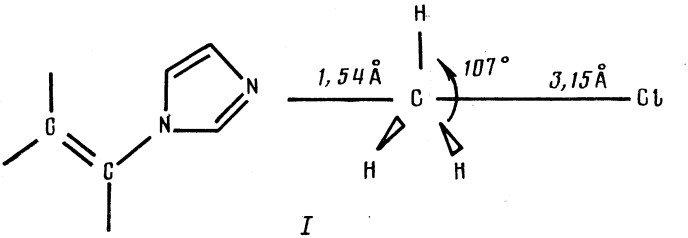
| Номер | Азол | Атом | $\Phi_D$, а.е.$^{-1}$ | lg $k$ | $\mu$, $D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1-винилимидазол | $N_1$<br>$N_3$ | 0,073<br>1,481 | – | 15,6 |
| 2 | 1-этилимидазол | $N_1$<br>$N_3$ | 0,094<br>1,498 | 3,11 * | – |
| 3 | 1-этилбензимидазол | $N_1$<br>$N_3$ | 0,197<br>1,460 | 2,41 * | 18,0 |
| 4 | 1-винилпиразол | $N_1$<br>$N_2$ | 0,133<br>1,405 | – | 12,0 |
| 5 | 1-этилпиразол | $N_1$<br>$N_2$ | 0,086<br>1,416 | 0,75 * | – |
| 6 | Бензоксазол | O<br>$N_3$ | 1,044<br>1,376 | –0,44 | – |
| 7 | Бензтиазол | S<br>$N_3$ | 0,694<br>1,380 | 0,44 | 12,6 |
| 8 | Пиридин | N | 1,450 | 2,66 | – |

* — для замещенных метилпроизводных азолов.

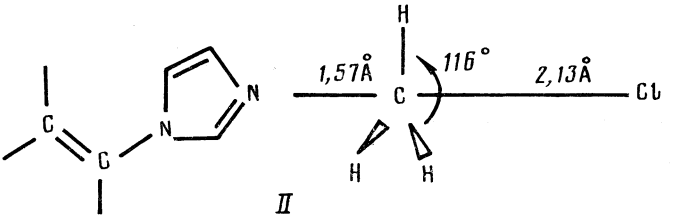
лов возрастает их склонность к переходу в кватернизованное состояние.

Ранее [6] было показано, что в случае третичных аминов продукты присоединения галоидалкилов к атому N амина в газовой фазе и малополярных средах имеют структуру молекулярных комплексов $R_3N \cdot R'X$, в которых молекула амина выступает в роли $n$-донора электронов, а галоидалкил $R'X$ — в роли σ-акцептора. При этом фрагмент  молекулы комплекса имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию с практически плоской группой  , в соответствии с $sp^2$-гибридизацией акцептирующего атома С. В достаточно высокополярных средах такие $n\sigma$-комплексы неустойчивы и стабильными продуктами присоединения $R_3N$ к RX являются четвертичные соли аммония $R_4N^+X^-$ [6], в которых четыре связи N—C кватернизованного атома азота равноценны, и окружение всех атомов С имеет обычную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей N—C и C—X, а также заряды на атомах X у молекулярных и ионных форм галогенидов тетраалкиламмония существенно различны. В молекулярных комплексах отрицательный заряд на атоме X заметно ниже единицы, связь N—C длиннее, а связь C—X существенно короче, чем в ионной паре $R_4N^+X^-$ с единичными зарядами на катионе и анионе.

Представляло интерес выяснить какую электронную структуру могут иметь продукты присоединения галоидалкилов к молекулам азолов. Для решения этого вопроса были проведены в супермолекулярном приближении расчеты системы 1-винилимидазолов-$CH_3Cl$ с вариацией задаваемых межмолекулярного N—C и межионного C—Cl расстояния и оптимизацией остальных фрагментов молекулы. Результаты расчетов показали, что кватернизованному состоянию пиридинового атома N в 1-винилимидазоле соответствует представленная на рисунке структура I с близким к единице зарядом на анионе $Cl^-$, в которой фрагмент  имеет строе-




I




II

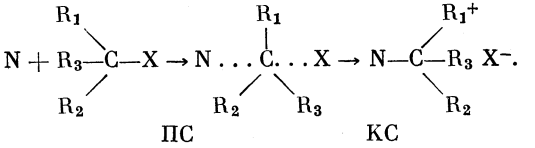
Геометрические характеристики модельных структур, для которых производился квантово-химический расчет ($\mu_I$=26,3 D, $\mu_{II}$=15,6 D)

ние такое же, как в катионе $R_4N^+$ ($r_{N-C}$=1,43 Å). Дипольный момент такой структуры $\mu_I$=26 D, что значительно выше экспериментально найденной величины $\mu$=15,5 D для 1-винилимидазола с метилиодидом в хлороформе (см. таблицу, соед. 1). Близкое к экспериментальному значению $\mu_{II}$=15,6 D имеет полученная в результате расчетов структура II, представленная на рисунке. Судя по величине угла HCH, близкого к 120° и длинам связей N—C и C—Cl, первая из которых заметно короче, а вторая существенно длиннее соответствующей связи в ионной структуре I. По аналогии с ранее [6] исследованным *nσ*-комплексом $R_3N \cdot MeCl$ структуру II можно отнести к молекулярному комплексу *n*-донора 1-винилимидазола с σ-акцептором $CH_3Cl$.

Из данных таблицы видно, что дипольные моменты всех исследованных соединений, измеренные в хлороформе, существенно ниже ожидаемых для ионных пар $\mu_I$=26 D. Это дает основание сделать вывод, что в таком сравнительно малополярном растворителе, как хлороформ (ε=4,7), продукты присоединения метилиодида к азолам имеют структуру молекулярных *nσ*-комплексов, подобных исследованным нами ранее [7] комплексам азолов, как *n*-доноров, с другим σ-акцептором электронов — HCl. В то же время в достаточно высокополярных растворителях, таких как ацетонитрил (ε=36), взаимодействие азолов с галоидалкилами приводит к образованию четвертичных солей азола.

Реакции кватернизации N-содержащих соединений, как известно, протекают по $S_N2$-механизму. Выступая в роли атакующего нуклеофильного агента по отношению к алкилгалогениду *RX*, молекула азола переходит в кватернизованную форму, что сопровождается вальденовским обращением тетраэдра атакуемого атома C алкильной группы, образующего связь N—C, и отщеплением иона $X^-$, чему предшествует тригонально-бипирамидальная структура переходного состояния [8], подобная устойчивым в

малополярных средах молекулярным комплексам азолов с галоидалкилами (рисунок, структура II), в которых азолы выступают в роли *n*-доноров электронов. В соответствии с вышеизложенными, реакцию взаимодействия азолов с галоидалкилами в высокополярных средах схематически можно представить как (ПС — переходное состояние, КС — кватернизированное состояние):




(3)

Электронодонорно-акцепторная природа переходного состояния реакции кватернизации азолов позволяет объяснить установленное наличие хорошей корреляции между значениями $\Phi_D$ донорно-способных атомов N молекул азолов и логарифмом констант скоростей их реакций с иодистым метилом в ацетонитриле.

Подводя итоги сказанному, можно сделать следующие выводы. Реакционным центром молекул азолов при их взаимодействии с галоидалкилами является атом азота, обладающий *n*-донорными свойствами. Устойчивыми продуктами такого взаимодействия в малополярных средах являются молекулярные *nσ*-комплексы между реагентами, в достаточно высокополярных — четвертичные азолиевые соли. Переходное состояние реакций образования последних имеет структуру, подобную молекулярным комплексам. Донорно-акцепторная природа переходного состояния этих реакций позволяет объяснить наличие корреляции (2), отражающей возрастающую склонность азолов к кватернизации с ростом их *n*-донорной способности.

### Список литературы


1. *Еськова Л. А., Воронов В. К., Домнина Е. С. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 100.
2. *Литвиненко Л. М., Гершиков А. Г., Панченко Б. В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. № 5. С. 522.
3. *Гольдштейн И. П., Мисуркин И. А., Варенцова Н. В. и др.* // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 9. С. 2087.
4. *Deady L. W.* // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 1949.
5. Общая органическая химия. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы/Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1985. 571 с.
6. *Гольдштейн И. П., Браверман О. В., Абронин И. А. и др.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 1. С. 138.
7. *Гольдштейн И. П., Хамаганова Л. Д., Федотов А. Н. и др.* // Там же. 1988. Т. 58. № 12. С. 2704.
8. *Минкин В. А., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979. С. 374–378.



Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва



Поступила в редакцию
22.IX.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 547.979.733 : 541.1

© 1991 г.

*Антина Е. В., Чернышев Д. В., Вьюгин А. И., Кулинич В. П., Баранников В. П., Крестов Г. А.*

# ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИНА И ЕГО МЕТАЛЛОАНАЛОГОВ

Калориметрическим и термогравиметрическим методами показано, что бензозамещение в молекуле тетрафенилпорфина изменяет характер сольватации молекулы тетрафенилтетрабензопорфина ($H_2T$): появляется специфическая сольватация NH-групп реакционного центра лиганда порфирина электронодонорными растворителями. Выделен устойчивый сольват $H_2T \cdot 2C_5H_5N$, для которого определены энергетические характеристики межмолекулярных взаимодействий. Установлено, что влияние бензозамещения на способность к аксиальной координации электронодонорных молекул пиридина на металлокомплексах $H_2T$ с Zn(II), Mg(II), Cu(II) определяется типом координационной связи металл – порфирин.

Успехи в синтезе производных тетрафенилпорфина [1] позволили получить обширную группу синтетических порфиринов, нашедших разностороннее применение в различных областях науки и техники [2]. К числу таких соединений относятся мезотетрафенилтетрабензопорфирин ($H_2T$) и металлокомплексы на его основе. Свойства $H_2T$ и его металлокомплексов являются одним из наиболее интересных вопросов физической химии порфиринов. Единичные работы по электронным спектрам поглощения растворов показали, что бензозамещение в молекуле тетрафенилпорфина оказывает заметное влияние на устойчивость металлокомплексов порфиринов и значительно улучшает растворимость лиганда и комплексов в различных по природе растворителях [3]. Однако детальный анализ особенностей процессов растворения и сольватации $H_2T$ и его металлоаналогов в органических растворителях до сих пор отсутствует.

В связи с этим было предпринято исследование энергетических характеристик сольватации $H_2T$ и его металлокомплексов: Zn(II)T, Mg(II)T, Cu(II)T. Исследования проводились на изотермическом калориметре, погрешность определения величин энтальпий растворения ($\Delta H_{рс}^{\circ}$) не превышала ±5%. Синтез $H_2T$, ZnT, MgT и CuT проводился по известным методикам [1]. Идентификация веществ осуществлялась в соответствии с литературными данными по электронным спектрам поглощения [1]. Значения $\Delta H_{рс}^{\circ}$ перечисленных выше порфиринов при 298,15 К в неполярных (бензол, $CCl_4$) и электронодонорных (пиридин ($C_5H_5N$), диметилформамид (ДМФА)) растворителях представлены в таблице. Анализ данных по энтальпиям растворения целесообразно вести, используя значения энтальпий переноса ($\Delta H_{пер}^{\circ}$), рассчитанных по урав-

**Стандартные изменения энтальпий растворения и переноса тетрафенилтетрабензопорфина и его комплексов (кДж·моль$^{-1}$)**

| Растворитель | $H_2T$ | | ZnT | | MgT | | CuT | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta H^\circ_{рс}$ | $\Delta H^\circ_{пер}$ | $-\Delta H^\circ_{рс}$ | $\Delta H^\circ_{пер}$ | $\Delta H^\circ_{рс}$ | $\Delta H^\circ_{пер}$ | $\Delta H^\circ_{рс}$ | $\Delta H^\circ_{пер}$ |
| $C_6H_6$ | 6,2±0,3 | – | 25,5±0,1 | – | 4,3±0,4 | – | 5,2±0,4 | – |
| $CCl_4$ | 7,2±0,3 | 1,0 | 21,3±0,5 | 4,2 | 4,2±0,8 | −0,1 | – | – |
| ДМФА | −22,0±0,4 | −28,2 | 45,7±0,3 | −19,8 | −21,4±0,6 | −25,7 | −5,6±0,4 | −10,8 |
| $C_5H_5N$ | −15,2±0,6 | −21,4 | 58,2±0,6 | −32,7 | −24,7±0,8 | −29,0 | −7,4±0,4 | −12,6 |

*Примечание.* Стандартные изменения энтальпии аксиальной координации для ZnT, MgT и CuT соответственно равны −33,7; −30,0 и −13,6 кДж·моль$^{-1}$.

нению (за стандартный растворитель выбран бензол):

$$\Delta H^\circ_{пер}=\Delta H^\circ_{рс,i}-\Delta H^\circ_{рс,ст}, \qquad (1)$$

где $\Delta H^\circ_{рс,i}$ и $\Delta H^\circ_{рс,ст}$ — энтальпии растворения порфирина в исследуемом и стандартном растворителях (таблица).

Отмечено, что в неполярных растворителях ($C_6H_6$, $CCl_4$) характер сольватации безметального основания $H_2T$ и его металлоаналогов обусловлен только универсальным типом взаимодействий ($\Delta H^\circ_{пер}\simeq 0$). Однако в полярных растворителях ($C_5H_5N$, ДМФА) значения $\Delta H^\circ_{пер} < 0$ как для лиганда, так и для металлокомплексов. Известно, что в случае комплексов порфиринов [4], отрицательные значения $\Delta H^\circ_{пер}$ обусловлены специфической сольватацией центрального атома металла электронодонорными молекулами пиридина и диметилформамида. Значительная экзотермичность процесса для тетрафенилтетрабензопорфина в электронодонорных растворителях, не наблюдавшаяся ранее для лигандов других синтетических порфиринов [4], также позволяет предположить наличие специфики в сольватации $H_2T$ пиридином и диметилформамидом. Ранее [5, 6] сообщалось об образовании «пиридиниевых» солей тетраазопорфиринов и фталоцианина. При этом наблюдались изменения в электронных спектрах поглощения их растворов. Предполагается, что в таких соединениях взаимодействие осуществляется по кислотно-основному механизму при участии атомов азота пиридина и протонов NH-групп реакционного центра молекулы порфина.

В случае $H_2T$ наличие специфической сольватации в $C_5H_5N$ было проверено путем термогравиметрического анализа сольвата лиганда порфирина с пиридином, полученного высаждением из соответствующего насыщенного раствора [7]. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе-1000 Д (МОМ, Венгрия). В качестве теоретической основы при обработке экспериментальных данных взята зависимость скорости испарения и давления насыщенного пара растворителя, позволяющая рассчитывать энтальпию испарения растворителя из сольвата ($\Delta H_{исп}$) [7, 8]:

$$\ln\left(\frac{dW}{d\tau}T^{1/2}\right)=-\frac{\Delta H_{исп}}{R}\frac{10^3}{T}+C, \qquad (2)$$

где $dW/d\tau$ — скорость убыли массы образца, $T$ — температура образца, $R$ — универсальная газовая постоянная, $C$ — константа.

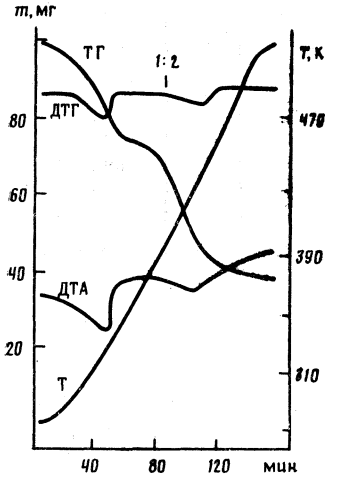



Рис. 1

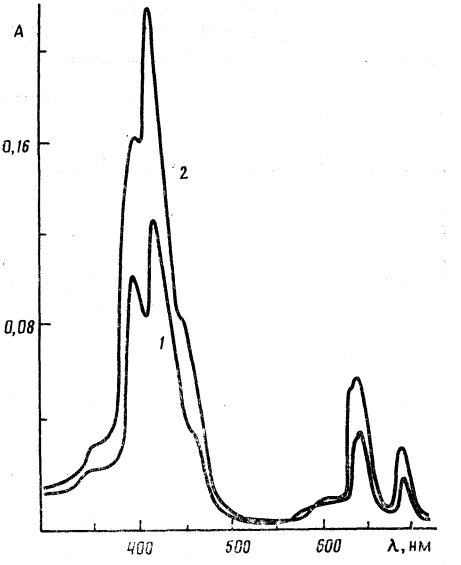



Рис. 2

Рис. 1. Дериватограмма сольвата $H_2T$ с $C_5H_5N$

Рис. 2. Электронные спектры поглощения $H_2T$ в бензоле (*1*) и пиридине (*2*)

Дериватограмма, отражающая процесс десольватации сольвата $H_2T$ с пиридином представлена на рис. 1. Процесс разрушения сольвата идет в две стадии, что обусловлено различием в энергетических характеристиках межчастичного взаимодействия порфирин — растворитель в сольвате. Установлено, что в заключительной стадии разрушения сольвата отдельным этапам при 407 К с $\Delta H_{\text{исп}}$=46,8±0,5 кДж·моль$^{-1}$ происходит разрушение сольвата $H_2T \cdot 2C_5H_5N$. Взаимодействие двух молекул растворителя с $H_2T$ (удаляющихся на первом этапе ниже $T$=365 К) заметно слабее: $\Delta H_{\text{исп}}$=40,1 кДж·моль$^{-1}$. Устойчивое взаимодействие двух молекул $C_5H_5N$ с $H_2T$, зафиксированное термогравиметрически, а также изменения в характере электронного спектра поглощения (ЭСП), наблюдавшиеся в растворе порфирина в пиридине по сравнению с бензолом (рис. 2), подтверждают наличие специфической сольватации лиганда в пиридине. Установленный факт затрудняет решение вопроса, связанного с определением энергетических характеристик специфической сольватации металлокомплексов $H_2T$ в электронодонорных растворителях, представляющих наибольший практический интерес.

Ранее [4] для расчета энтальпий аксиальной координации ($\Delta H^\circ_{\text{а.к.}}$) молекул электронодонорных растворителей на металлопорфиринах использовалось соотношение:

$$\Delta H^\circ_{\text{а.к.}} = \Delta H^\circ_{\text{пер,к}} - \Delta H^\circ_{\text{пер,L}} \qquad (3)$$

Такой подход правомерен в том случае, когда отсутствуют специфические взаимодействия NH-групп лиганда порфирина с электронодонорными молекулами растворителей. С учетом изложенных выше особенностей сольватации $H_2T$ энтальпийные характеристики, рассчитанные по урав-

нению (3) для его металлокомплексов, будут отражать не значения $\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}}$, а различия в энтальпиях специфической сольватации центрального атома металла комплекса порфирина и NH-групп реакционного центра соответствующего порфирина-лиганда данным растворителем.

Однако результаты термографиметрических измерений позволяют учесть энергетический вклад специфической сольватации реакционного центра молекулы $H_2T$ пиридином и оценить энтальпийные характеристики специфической сольватации центрального атома металла в исследованных комплексах. Для этого в соответствии с предложенным ранее подходом [7, 9] изменение энтальпии в процессе специфической сольватации $H_2T$ ($\Delta H_{\text{спец, L}}$) было рассчитано по разности значений энтальпий испарения растворителя из сольвата $H_2T \cdot 2C_5H_5N$ ($\Delta H^{c}_{\text{исп}}$=46,8 кДж·моль$^{-1}$) и энтальпии испарения из чистого растворителя ($\Delta H^{p}_{\text{исп}}$=35,6 кДж·моль$^{-1}$) [7, 9], определенных при одинаковых температурах:

$$\Delta H_{\text{спец,L}} = n(\Delta H_{\text{исп}} - \Delta H_{\text{исп}}), \qquad (4)$$

где $n$ — число молекул растворителя в исследуемом сольвате.

Рассчитанное по уравнению (4) значение $\Delta H_{\text{спец, L}}$ составило −22,4 кДж·моль$^{-1}$. Полученная величина хорошо согласуется со значением $\Delta H^{\circ}_{\text{пер}}$ для $H_2T$ в пиридине (−21,4 кДж·моль$^{-1}$), что свидетельствует в пользу примененного подхода. Энтальпии аксиальной координации пиридина на комплексах ZnT, MgT и CuT, приведенные в таблице, получены с учетом величины $\Delta H_{\text{спец}}$ по уравнению:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{пер,к}} - (\Delta H^{\circ}_{\text{пер,L}} - \Delta H_{\text{спец,L}}). \qquad (5)$$

Полученные результаты позволяют заключить, что бензозамещение снижает способность координационно-ненасыщенного атома цинка в комплексе ZnT к аксиальной координации пиридина. Энтальпия аксиальной координации при переходе от Zn-комплекса тетрафенилпорфина к ZnT уменьшается от −47,3 [4] до −33,7 кДж·моль$^{-1}$. Из таблицы следует, что способность комплекса MgT к аксиальной координации молекул $C_5H_5N$ аналогична таковой для ZnT, так как значения $\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}}$ указанных комплексов близки между собой. Однако в случае CuT бензозамещение приводит к более существенным изменениям свойств. Если комплекс Cu с тетрафенилпорфином практически лишен способности к дополнительной координации молекул пиридина ($\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}}$=1,3 кДж·моль$^{-1}$) [4], то для CuT способность к аксиальной координации пиридина становится достаточно заметной ($\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}}$=−13,6 кДж·моль$^{-1}$, таблица). По-видимому, этому способствуют более благоприятные условия образования обратных дативных π-связей Cu→N в CuT [1].

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что бензозамещение в молекуле тетрафенилпорфина приводит к существенным изменениям в характере сольватации $H_2T$ и его комплекса с медью в электронодонорных растворителях.

### Список литературы


1. Порфирины: структура, свойства, синтез/К. А. Аскаров, Б. Д. Березин, Р. П. Евстигнеева и др. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. *Manassen J.* // Irusalem Symp. Biochem. 1979. V. 12. P. 367.
3. *Копраненко В. Н., Дашкевич С. Н., Лукьянец Е. А.* // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 11. С. 2513.

4. Растворы неэлектролитов в жидкостях/М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер, В. А. Дуров и др. М.: Наука, 1989. С. 137–181.
5. *Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Герасимова Н. Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 16. № 11. С. 2768.
6. *Вульфсон С. В., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 5. С. 903.
7. *Антина Е. В., Баранников В. П., Вьюгин А. И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 400.
8. *Суворов К. А.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
9. *Антина Е. В.* Сольватационные эффекты и закономерности физико-химических свойств неводных растворов порфиринов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1989. 25 с.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
28.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 552.57 : 525.25

© 1991 г.

*Брезгунов А. Ю., Воробьева Г. А., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С.*

# ПАРАМАГНЕТИЗМ И СТРУКТУРА УГЛЕЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭПР 2-мм ДИАПАЗОНА И ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА

Стационарными методами ЭПР-спектроскопии в различных диапазонах длин волн (3-см, 8-мм, 2-мм), а также методом электронного спинового эха были изучены образцы Аргоннской коллекции углей из месторождений США. Использование ЭПР 2-мм диапазона позволило выявить ряд эффектов, связанных с влиянием воздуха на угольные образцы, и обнаружить наличие слабой анизотропии $g$-тензора парамагнитных центров в угле. Сравнение с модельными расчетами показало, что спектры некоторых образцов нельзя описать просто наличием единого аксиально-симметричного $g$-тензора, а необходимо вводить распределение по $g$-факторам. Обсуждена зависимость ширины линии от частоты регистрации ЭПР. Методом электронного спинового эха проведены прямые измерения релаксационных характеристик парамагнитных центров в углях, которые подтверждают наличие двух типов центров, различающихся временами $T_1$. Дан сравнительный анализ результатов, полученных методами импульсной и стационарной спектроскопии ЭПР.

Применение ЭПР для исследования углей началось почти 40 лет назад, однако природа этих центров до настоящего времени не вполне ясна [1]. Общепризнано, что высокая концентрация сопряженных связей в углях приводит к существенной делокализации неспаренных спинов. Это нивелирует структурные особенности, которые для локальных парамагнитных центров проявляются в сверхтонкой структуре (СТС) и значениях $g$-фактора. Именно по этой причине спектры ЭПР обычно применяемого 3-см диапазона для них имеют вид бесструктурных линий (синглетов), характеристики которых (интенсивность, ширина, $g$-фактор) недостаточны для детального исследования.

Эффективность усреднения локальных полей за счет делокализации неспаренных электронов определяется как степенью делокализации, так и тем, насколько различны эти поля. Эти различия могут быть увеличены, если проводить регистрацию ЭПР в полях, сущетвенно больших, чем 0,3 Тл (3-см диапазон СВЧ). Ранее было показано, что при регистрации в 2-мм диапазоне ЭПР достигается существенное улучшение спектрального разрешения по величинам $g$-факторов [2, 3]. Представляется перспективным использование этой методики для изучения углей, в которых возможные различия $g$-факторов парамагнитных центров невелики и могут быть еще уменьшены процессами делокализации электронов.

Другой возможный подход к более детальному изучению парамагнитных центров в углях — исследование их релаксационных свойств. Однако высокие концентрации парамагнитных центров при их значительной

*Таблица 1*

**Физико-химические параметры исследованных образцов углей (состав – масс.% по данным [4], H/C – атомарное отношение, $c_{сп}$ – концентрация спинов)**

| Образец [4] | C | O | S | Зола | H/C | $c_{сп}\cdot10^{-18}$, см$^{-3}$ [5] | $\Delta g\cdot10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 83 | 9 | 2,2 | 9 | 0,76 | 8,3 | <5 |
| 5 | 91 | 2 | 0,7 | 5 | 0,58 | 11,0 | <5 |
| 6 | 81 | 12 | 0,6 | 5 | 0,86 | 8,5 | 11 |
| 8 | 73 | 20 | 0,8 | 10 | 0,79 | 3,4 | 21,3 |

пространственной протяженности (за счет той же делокализации) приводят к существенным межчастичным взаимодействиям, что, в свою очередь, влияет на релаксационные процессы, также нивелируя индивидуальные особенности центров. В такой ситуации нецелесообразно использование косвенных методов получения релаксационных характеристик (например, по форме спектров в условиях насыщения), но возможно применение прямых методов импульсной спектроскопии ЭПР.

В данной работе мы старались выяснить, в какой мере позволяет расширить представление о природе парамагнитных центров в углях применение таких продвинутых методик ЭПР, как спектроскопия ЭПР 2-мм диапазона и импульсная спектроскопия электронного спинового эха (ЭСЭ).

В работе были использованы образцы углей, предоставленные в рамках программы исследования Аргоннских отборных углей доктором К. Ворресом из Аргоннской национальной лаборатории (США). Коллекция из восьми образцов, представляющих различные по химическому составу и физическим свойствам угли из месторождений США, подробно описана в [4]. В данной работе более подробно изучены образцы № 4, 5, 6, 8 из этой коллекции, некоторые сведения о них представлены в табл. 1. (Типы углей: 4 — битумный высоколетучий коксующийся, 5 — битумный низколетучий, 6 — битумный высоколетучий липтинитный 8 — лигнитный.)

Проведенные недавно исследования в 3-мм [6] и 2-мм [5] диапазонах ЭПР показали, что регистрация спектров в высоких полях действительно позволяет раздвинуть спектральные компоненты, обусловленные слабой анизотропией $g$-тензора в полиориентированных образцах (так называемые параллельные и перпендикулярные пики). В работе [5] определены величины $\Delta g=g_{\parallel}-g_{\perp}$ и показана корреляция этих величин с содержанием кислорода (см. табл. 1). В настоящей работе показано, что высокое спектральное разрешение в 2-мм диапазоне ЭПР позволяет не только охарактеризовать угли по величинам $\Delta g$, но и проследить за изменениями спектров, происходящими при различных воздействиях, например, при напуске кислорода, и выявить, в ряде случаев сигналы от центров различной природы.

## Спектры ЭПР углей на высоких частотах

На рис. 1 представлены спектры ЭПР 2-мм диапазона образца № 5 (температура 290 К) при различных временах выдержки на воздухе (исходные образцы готовили измельчением угля в инертной атмосфере).

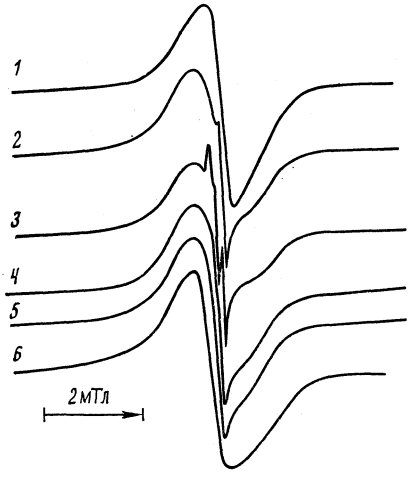



Рис. 1

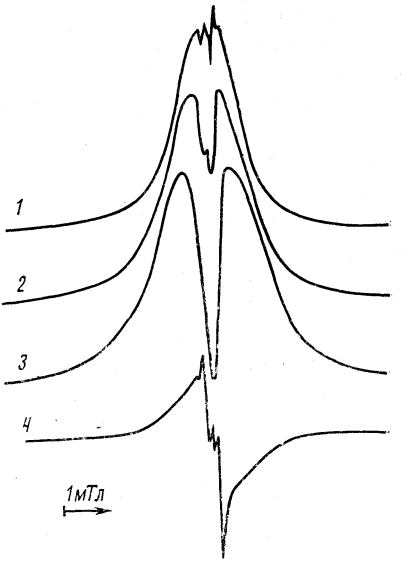



Рис. 3

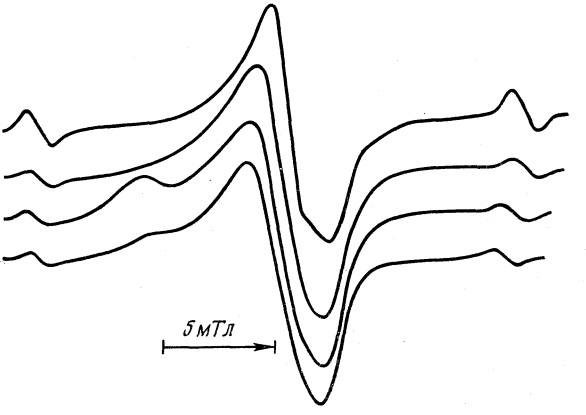



Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР в 2-мм диапазоне образца угля № 5 при 290 К в зависимости от времени экспозиции на воздухе: $t$=0 (*1*), 0,6 (*2*); 1,2 (*3*), 2 (*4*), 3 (*5*), 720 ч (*6*)

Рис. 2. Спектры ЭПР в 2-мм диапазоне образцов угля № 8 для отдельных проб объемом ~0,1 мм$^3$, выбранных из одной стандартной ампулы [4]

Рис. 3. Спектры ЭПР в 2-мм диапазоне образца угля № 5, зарегистрированные в фазе дисперсии в условиях быстрого прохождения при $H_m$=0,075 (*1*), 0,3 (*2*), 0,6 мТл (*3*); *4* – спектр, зарегистрированный в фазе поглощения

Из рисунка видно, что с увеличением экспозиции на воздухе в спектре появляются узкие линии, которые можно отнести к центрам, отличающимся от присутствовавших в исходном образце. Узкие синглетные линии (центры В) на фоне широкого спектра (центры А) наблюдались ранее [7, 8] и интерпретировались как результат эффективного усреднения локальных неоднородных полей делокализацией неспаренных

электронов парамагнитных центров по значительному числу ядер. В данном случае регистрируются мультиплеты (до четырех отчетливо различимых линий).

В полиориентированных твердофазных образцах мультиплетные спектры со столь узкими компонентами (до 0,06 мТл) обычно не наблюдаются. Такие спектры возможны, хотя и редки, в жидкой фазе, где быстрые вращения усредняют все анизотропные вклады в неоднородность линии и остается изотропная сверхтонкая структура (СТС). В нашем случае, однако, мультиплетные спектры наблюдались и при понижении температуры регистрации до 120 К, при этом ширины их уменьшались до 0,03 мТл. Это не позволяет отнести их к быстро и изотропно вращающимся радикальным центрам. Поскольку для делокализованных центров отнесение мультиплетности за счет СТС исключается, можно полагать, что мы наблюдали набор различных типов таких центров, характеризуемых различными значениями $g$-фактора. Понятно, что в 3-см диапазоне ЭПР, где разрешение по $g$-фактору ниже, наблюдение таких спектров невозможно. Неоднородность, вызывающая различия в величинах $g$-факторов, может устанавливаться как на макроскопическом (кристаллиты), так и на микроскопическом уровне в образце.

Действительно, спектры проб, взятых из одного и того же образца № 8 в количестве 0,1 мг (стандартная масса образца для спектрометра 2-мм диапазона), могут заметно отличаться друг от друга (рис. 2), что указывает на неоднородность состава исходных образцов, хотя ранее активационный анализ элементов показал высокую степень однородности образцов [4]. Измерения, проводимые в 3-см диапазоне, не позволяют обнаружить такие различия по двум причинам: низкое спектральное разрешение уменьшает возможные различия, а большой объем стандартного образца приводит к их усреднению. Неоднородность на микроскопическом уровне может быть вызвана, например, включением гетероатомов (O, S) в полисопряженную систему углей.

Возвращаясь к спектрам, приведенным на рис. 1, отметим, что при больших временах экспозиции узкие компоненты уширяются и в конечном итоге, достигая ширины 0,7 мТл, плохо разрешаются на фоне широкой линии. Ширина этой линии также растет с напуском кислорода и достигает предела 1,2 мТл (ширина линии в спектре исходного образца составляет 0,8 мТл).

Эффект напуска кислорода может быть частично обращен откачкой образца: широкая линия несколько сужается, на ее фоне проявляется узкая. Степень сужения зависит от условий откачки образца. Откачка образца производит еще один эффект, проявляющийся в спектрах ЭПР. В исходных образцах, а также в образцах, выдержанных на воздухе, помимо характерных линий, изображенных на рис. 1, наблюдаются также пики спектра $Mn^{2+}$ (шесть линий с расщеплением $\cong$90 Гс). Часть этих линий видна на спектрах рис. 2. При откачке линии $Mn^{2+}$ уменьшаются до полного исчезновения. Последующая выдержка образца на воздухе восстанавливает эти линии. Этот эффект может быть связан с выходом воды из координационной сферы $Mn^{2+}$ в результате откачки.

Изменения, наблюдаемые в спектрах образца № 5 (рис. 1), имеются также для образца № 4. Действие кислорода воздуха на образец № 8 по спектрам ЭПР 2-мм диапазона не проявлялось. Отметим, что форма линии ЭПР 2-мм диапазона практически не изменяется в диапазоне температур от 100 до 300 К.

Различия парамагнитных центров A и B проявляются не только в

ширинах спектральных линий, но также и во временах релаксации. Эти различия сказываются при насыщении линий ЭПР 2-мм диапазона весьма специфично. Если при регистрации строго в фазе СВЧ-поглощения форма спектров имеет стандартный вид первой производной сигнала поглощения, то в фазе дисперсии спектр центра А не имеет стандартного вида второй производной, а представляется «куполом», повторяющим форму собственно сигнала поглощения (рис. 3). Эффект обращения сигнала дисперсии в «купол» известен в ЭПР-спектроскопии и связан с условием быстрого (сравнительно с временами релаксации) адиабатического модуляционного прохождения резонанса «спин-пакетов», распределенных в неоднородном контуре спектра [9, 10].

С увеличением модуляции условия адиабатичности прохождения нарушаются и спектр А приобретает вид, приближающийся к форме дисперсии. Ранее было показано, что в 2-мм диапазоне ЭПР условие наблюдения «куполов» выполняется чаще, чем в 3-см, поскольку возрастание ширины неоднородной линии, за счет расхождения спин-пакетов с разными $g$-факторами, приводит к дальнейшей спектральной изоляции спиновых пакетов и замораживает кросс-релаксационные процессы [10]. Для формирования «куполов» необходимым условием являются длинные времена релаксации для спиновых пакетов. Поскольку для центров В «купола» не регистрируются (см. рис. 3), можно заключить, что линии их спектров однородны, а времена релаксации короче, чем для центров А.

Аналогичные эффекты проявляются и в экспериментах по непрерывному насыщению. Измерения выдержанных на воздухе образцов № 4, 5, выполненные в 2-мм, 8-мм и 3-см диапазонах ЭПР показывают, что при увеличении СВЧ-мощности линии сужаются. Однако, если в 3-см и 8-мм диапазонах ЭПР линии выглядят как индивидуальные, то в 2-мм диапазоне линия, как правило, представляет собой суперпозицию спектров центров типа А и типа В, причем с увеличением СВЧ-мощности интенсивность сигнала центров А падает сильнее, чем центров В. Отсюда следует, что центры А насыщаются легче, чем центры В, т. е. произведение времен $T_1 \cdot T_2$ больше для центров А. Более сильное падение интенсивности широкого сигнала с увеличением СВЧ-мощности объясняет измеряемое сужение эффективной ширины линии ЭПР.

## Релаксационные измерения методом ЭСЭ

Выполнение прямых измерений времен релаксации $T_1$ и $T_2$ в 2-мм диапазоне ЭПР в настоящее время невозможны в виду отсутствия импульсной аппаратуры в этом диапазоне. В 3-см диапазоне такие измерения на углях были проведены в работе [11]. Анализ формы спада первичного ЭСЭ при селективном возбуждении в центральной части и на крыле суммарного спектра центров А и В позволил авторам этой работы обнаружить незначительное (в пределах 30%) отличие времен $T_2$, которые были отнесены на счет различной скорости релаксации центров А и В.

В настоящей работе была предпринята попытка различить эти центры по временам $T_1$. Измерения проводились по стандартным методикам ЭСЭ на импульсном спектрометре «ЭХО» [12]. На рис. 4 показаны различия кривых спада стимулированного ЭСЭ для образцов угля № 4 при селективном (в центре линии) и полном возбуждении спектра. В первом случае кривая спада может быть представлена суммой двух экспонент,

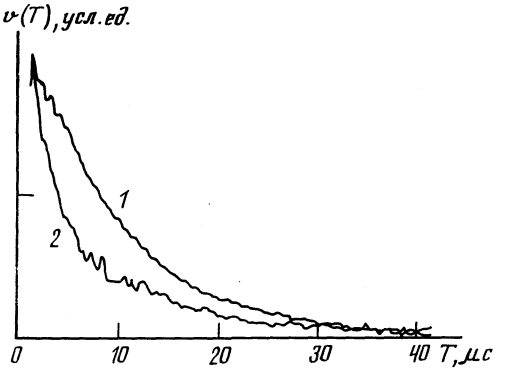



Рис. 4. Кривые спада сигналов стимулированного ЭСЭ для образца угля № 4, выдержанного в течение месяца на воздухе: *1* – полное возбуждение спектра, *2* – селективное (в центре линии) возбуждение спектра

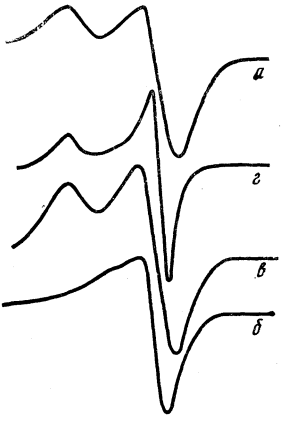



Рис. 5

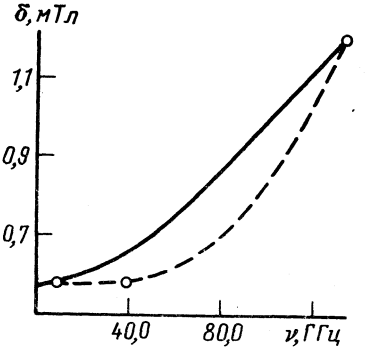



Рис. 6

Рис. 5. Экспериментальные спектры ЭПР в 2-мм диапазоне образцов углей № 8 и № 6 соответственно (*а* и *б*) и расчетные спектры ЭПР с параметром $\delta=\Delta H_{ан}/\Delta H_{и}=$ $=12$ и 4 соответственно (*в* и *г*)

Рис. 6. Экспериментальная зависимость ширины линии ЭПР от частоты регистрации для образца угля № 5 (точки) и аппроксимация ширины линии зависимостями $\delta=(\delta^2_{стс}+(\delta gH)^2)^{1/2}$ и $\delta=(\delta^2_{стс}+k^2(\delta gH)^4)^{1/2}$ (сплошная и пунктирная линии соответственно)

с величиной $T_1=12$ мкс (центры А) и $T_1=2$ мкс (центры В). При полном возбуждении вклад в сигнал от широкого спектра доминирует и виден экспоненциальный спад со временем $T_1\approx 12$ мкс.

Для образцов № 5, 6, 8 селективное возбуждение не приводит к столь явно биэкспоненциальному спаду, однако эффективное время спада в этом случае оказывается короче, чем при полном возбуждении спектров (см. табл. 2). По-видимому, для этих образцов различие во временах $T_1$ для центров А и В не столь велики, как для образца № 4. Тем не менее эффект селективного возбуждения проявляется на временах $T_1$ гораздо существеннее, чем это наблюдалось в работе [11] для времени $T_2$.

*Таблица 2*

**Времена спадов (мкс) стимулированного и первичного ЭСЭ для исследованных образцов углей**

| Образец | $T_1$ * | $T_1$ ** | $T_2$ ** | Образец | $T_1$ * | $T_1$ ** | $T_2$ ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 4,0±0,5 | 11,5±1,0 | 0,8±0,02 | 6 | 1,8±0,3 | 4,5±0,5 | 0,35±0,01 |
| 5 | 0,8±0,3 | 2,0±0,3 | 0,31±0,01 | 8 | 2,5±0,5 | 5,0±0,5 | 0,29±0,01 |

* — регистрация при селективном возбуждении в центре спектра, амплитуда СВЧ-импульса $H_1$=0,05 мТл; ** — регистрация при полном возбуждении спектра, амплитуда СВЧ-импульса $H_1$=0,5 мТл.

Времена релаксации (табл. 2) могут быть сопоставлены с результатами работы [6], где было высказано мнение, что насыщаемость стационарных спектров ЭПР, определяемая временами релаксации $T_1$ и $T_2$, коррелирует с молекулярными характеристиками угля, в частности, с отношением H/C. Непосредственное определение времен $T_1$ и $T_2$ импульсными методами ЭСЭ позволяет провести подобное рассмотрение более корректно. В отличие от работы [13], где исследовались угли с вариацией величины H/C от 0,2 до 0,8, образцы в наших исследованиях характеризовались величиной H/C в интервале от 0,58 до 0,86 [4] (см. табл. 1). Однако в этой группе образцов выделяется длинными временами $T_1$ и $T_2$ образец № 4 с промежуточным значением H/C=0,76 — единственный представитель коксующихся углей. Следовательно, параметр H/C (отражающий ненасыщенность связей, т. е. возможность формирования цепей сопряжения) не определяет времена релаксации однозначно, и есть иные факторы, влияющие на их величину.

## Обсуждение результатов

Наиболее ярким эффектом при переходе к регистрации спектров углей в 2-мм диапазоне ЭПР является наблюдаемое в ряде случаев (например, образцы № 6, 8) изменение структуры спектров, связанное с разрешением компонент, соответствующих главным значениям анизотропного $g$-тензора. Этот эффект уже отмечался в литературе [5, 6] и связывался с существованием близкого к аксиальному $g$-тензора, обусловленного гетероатомами O и S. Следует, однако, учесть, что связанное с ростом анизотропии спектра (пропорционально $\Delta H_{ан}=\Delta g H_0$) увеличение разрешения может достигаться, только если собственная ширина линии ЭПР (не связанная с анизотропным спин-орбитальным взаимодействием) не увеличивается с ростом поля регистрации ЭПР, либо увеличивается в меньшей степени, чем анизотропия. Если, например, предположить, что измеряемая для образца № 8 в 3-см диапазоне ширина $\Delta H_и$ является собственной изотропной шириной и сохраняется при переходе в 2-мм диапазон, то можно рассчитать [14] форму спектра с этой величиной $\Delta H_и$ и аксиально-анизотропным $g$-тензором с $\Delta g$=0,00215 (из табл. 1). Результат такого расчета приведен на рис. 5, *г*. Видно, что форма этого спектра, определяемая высоким значением параметра $\delta=\Delta H_{ан}/\Delta H_и\approx 12$, существенно отличается от экспериментальной (рис. 5, *а*).

Большее сходство с экспериментом обеспечивается для спектра синтезированного с параметром $\delta$=4 (рис. 5, *в*). Это соответствует трех-

кратному увеличению ширины индивидуальной линии в 2-мм диапазоне по сравнению с 3-см диапазоном. Поскольку анизотропия при этом возрастает в 15 раз, в этом случае и достигается существенное повышение спектрального разрешения.

В спектре 2-мм диапазона образца № 6 повышение анизотропии не приводит к разрешению канонических компонент, а проявляется в виде существенной асимметрии линии, которая имеет хорошо сформированную компоненту в области $g_{\perp}$, но весьма широкое крыло в области $g_{\parallel}$ (рис. 5, *б*). Такую форму невозможно моделировать в предположении единой индивидуальной ширины по всему анизотропному контуру (как это сделано выше для образца № 8). Следует полагать, что величина $\Delta H_{\text{и}}$ в 2-мм диапазоне также анизотропна и составляет $\approx$2,5 мТл для параллельной ориентации центра и $\approx$1,5 мТл для перпендикулярной. Эти ширины также превышают ширину спектра 3-см диапазона, составляющую 0,74 мТл.

Для образцов № 4, 5 проявление анизотропии $g$-тензора в спектрах ЭПР 2-мм диапазона не регистрируется и можно сделать оценки, что анизотропия линии $\Delta g H_0$ не превышает $\approx$0,6 мТл. Тем не менее наблюдается, как и для образцов № 6, 8, увеличение ширин индивидуальных линий. Таким образом, наряду с увеличением анизотропии спектра, отмеченной уже в работах [5, 6], наблюдается также увеличение ширин индивидуальных линий спектра при переходе на высокие частоты регистрации ЭПР.

На рис. 6 представлена зависимость ширины линии ЭПР центров А в образце углей № 5, выдержанных на воздухе, от частоты регистрации спектров. Такой рост ширины линии может быть вызван разбросом $g$-факторов линий, входящих в суммарный неоднородный контур спектра.

Если неоднородная ширина определяется исключительно разбросом $g$-факторов, ее зависимость от частоты регистрации должна быть строго пропорциональной. Отклонение от пропорциональной зависимости в области низких частот регистрации (рис. 6) показывает, что помимо разброса $g$-факторов в системе существуют другие источники уширения спектра. Таким источником могут быть локальные поля от ядер, усреднение которых делокализацией неспаренных электронов может быть неполным. Если, например, оба вклада в неоднородность (СТС и разброс $g$-факторов) характеризуются гауссовой формой распределения по локальным полям, ширина наблюдаемой линии описывается выражением $\delta = [\delta^2_{\text{СТС}} + (\delta g H)^2]^{1/2}$, где $H$ — поляризующее поле спектрометра. Однако такая зависимость не может описать наблюдаемое в эксперименте изменение ширины линии, в частности, при переходе в 8-мм диапазон регистрации (см. рис. 6).

Экспериментальные данные удается хорошо аппроксимировать (рис. 6), если задаться квадратичной зависимостью ширины, вызванной разбросом $g$-факторов, т. е. $\delta = [\delta^2_{\text{СТС}} + k^2 (\delta g H)^4]^{1/2}$. Это возможно, если внутри контура существует обмен между различными участками спектра. При этом ширина обменно-суженной линии $\Delta = (\delta g H)^2 / w_{\text{ex}}$, т. е. $k = 1/w_{\text{ex}}$, где $w_{\text{ex}}$ — частота спинового обмена. Следует, однако, учесть, что частотный обмен внутри неоднородного контура в области обменного сужения приводит к полной гомогенизации спектральной линии, т. е. определяемый в 2-мм диапазоне дополнительный вклад в ширину следует отнести за счет роста однородной ширины в спектре до величины 1,0 мТл. Этой величине соответствует крайне малое значение времени $T_2 \approx 10$ нс,

которое, по-видимому, плохо согласуется с другими наблюдаемыми свойствами спектра 2-мм диапазона, в частности, с регистрацией куполообразных спектров (рис. 3).

Основным условием наблюдения куполообразных сигналов, достигающих максимума при регистрации в фазе дисперсии СВЧ, является быстрое модуляционное прохождение резонанса, это условие означает, что за время поворота эффективного поля при прохождении резонансного условия релаксационные процессы не успевают привести намагниченность к равновесному состоянию, например, $T_2$-процесс не успевает существенно изменить поперечные компоненты намагниченности. При $T_2$=10 нс условие быстрого прохождения в нашем эксперименте нарушается. На наш взгляд, этого противоречия можно избежать, если предположить, что в данном случае обменное сужение линии происходит по механизму, не приводящему к ее гомогенизации. При этом термин «обмен» следует понимать не в смысле передачи намагниченности между различными частями спектра, а в смысле статического обменного (гайзенберговского) взаимодействия между соседними парамагнитными центрами в объеме образца. Такое взаимодействие не затрагивает $T_2$-процесса, а следовательно, может не приводить к гомогенизации линии.

Интересно отметить, что при экспозиции исходного образца на воздухе ширина линии центров А увеличивается при сохранении нелинейности зависимости ее от частоты, т. е. увеличиваются оба вклада $\delta_{\text{стс}}$ и $\delta g$. Из данных работы [5] для образца № 7 можно оценить рост ширины за счет $\delta_{\text{стс}}$ на ~0,25 мТл и за счет $\delta g$ на 0,25 мТл в 2-мм диапазоне ЭПР. Увеличение $\delta g$ может быть объяснено, например, тем, что при насыщении воздухом атомы кислорода включаются в структуру парамагнитных центров и, принимая на себя часть спиновых плотностей, становятся дополнительным источником смещения локального поля за счет специфического для кислорода значения $g$-фактора. Включение кислорода, однако, не может привести к прямому увеличению $\delta_{\text{стс}}$. Действие кислорода в этом случае может состоять в следующем. Поскольку величина разброса локальных полей, в том числе от СТВ, в делокализованном парамагнитном центре определяется степенью делокализации, т. е. длиной цепи сопряжения, при разрыве цепи эффективность усреднения уменьшается, а разброс локальных полей увеличивается.

Присоединение кислорода по местам, расположенным внутри цепей сопряжения, может привести к размыканию этих цепей, что и приведет к росту $\delta_{\text{стс}}$. Отметим, что механизм размыкания цепей может обеспечить и возрастание $\delta g$ без привлечения описанного выше механизма частичной делокализацией на включенные молекулы или атомы кислорода.

Следует отметить также эффекты сужения линий ЭПР образцов углей № 4, 5 и улучшение разрешения спектра образца № 8 при откачке (1 ч при 100° С). По всей видимости, эффект объясняется удалением кислорода, размыкающего цепи сопряжения, что и приводит к увеличению делокализации неспаренного электрона. Сильный эффект в случае образца № 8 может быть связан с более рыхлой структурой этого угля, что способствует легкому выходу кислорода.

Как показано выше, напуск воздуха действует на центры типа В совершенно иным образом, чем на центры типа А. Действие воздуха на центры типа В при больших временах экспозиции приводит к уширению линий также, как и для центров типа А. Однако само появление центров В, наблюдаемое на ранних стадиях напуска, требует специального рас-

смотрения. Выше было отмечено, что центры В представляют структуры с исключительно эффективным усреднением локальных полей, т. е. длинными цепями сопряжения. Такие цепи могут образовываться объединением более коротких цепей центров типа А. Для образования объединяющих контактов необходимы, во-первых, определенная структурная организация (упаковка объединяемых цепей) и, во-вторых, агент, замыкающий контакт, которым и может оказаться поступающий в образец кислород воздуха. Понятно, что необходимая упаковка может образоваться не во всем объеме крайне неоднородного по структуре угля, а лишь в отдельных областях, что и объясняет малый относительный вес центров В и различимость спектральных линий для центров из различных областей (в 2-мм диапазоне ЭПР).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о двойственном действии кислорода воздуха на парамагнитные центры в углях. С одной стороны, он способствует повышению степени делокализации неспаренных спинов путем сшивания цепочек сопряжения, с другой стороны, снижает степень делокализации, размыкая цепи сопряжения.

Таким образом, сопоставление спектров ЭПР на разных частотах и измерение их магнитно-релаксационных характеристик действительно позволило получить новую информацию о парамагнетизме углей. Обнаружен значительный разброс значений $g$-тензоров, обусловленный, вероятнее всего, разбросом размеров участков сопряжения, приходящихся на один гетероатом (О или S). Этот разброс усредняется статическим обменом между парамагнитными центрами, что указывает на хаотическое расположение участков различных размеров, т. е. на аморфную структуру областей, ответственных за парамагнетизм.

### Список литературы


1. *Любченко Л. С., Кожушнер М. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2308.
2. *Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шувалов В. Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 4. С. 884.
3. *Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С.* // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 6. С. 806.
4. Users handbook for the Argonne premium coal sample program/Ed. by K. S. Vorres. Division of Chem. Sci., U. S. Depart. of Energy. Oct, 1989.
5. *Tsvetkov Yu. D., Dzuba S. A., Gulin V. I.* // International Chemical Congress of Pacific Basik Societies 5H 079. USA. Honolulu, 1989.
6. *Clarkson R. B., Wang W., Nilges M. J., Belford R. L.* // Ibid.
7. *Бергер Г. С., Кислицина Л. С., Ахметов С. К.* // Химия твердого топлива. 1973. № 2. С. 144.
8. *Черепанова Е. С., Любченко Л. С., Луковников А. Ф.* // Там же. 1979. № 5. С. 17.
9. *Бугай А. А.* // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 11. С. 3027.
10. *Гринберг О. Я., Анциферова Л. И., Дубинский А. А. и др.* Эффекты прохождения в ЭПР 2мм-диапазона. Деп. в ВИНИТИ № 4999-В-87.
11. *Schlick S., Narayana M., Kevan L.* // Fuel. 1986. V. 65. P. 873.
12. *Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976. 339 с.
13. *Jeunet A., Nickel B., Rassat A.* // Fuel. 1989. V. 68. P. 883.
14. *Лебедев Я. С.* // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 1. С. 22.



Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва



Поступила в редакцию
10.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 532.6

© 1991 г.

*Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Малиновская Т. В.*

# ОЦЕНИВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ

## I. МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ

Предложена методика оценивания непараметризированного потенциала межмолекулярного взаимодействия из экспериментальных данных, основанная на использовании регуляризации по А. Н. Тихонову. Описана процедура оценивания потенциала парного взаимодействия из экспериментальных данных для температурной зависимости второго вириального коэффициента.

Знание потенциала межмолекулярного взаимодействия необходимо для статистического описания классических систем: газов, жидкостей, молекулярных кристаллов, межфазных границ и др. Теоретический расчет потенциала основан на методах квантовой механики, однако этот подход ограничен математическими трудностями. Другой источник сведений о силах межмолекулярного взаимодействия — анализ результатов измерений термодинамических и кинетических свойств вещества. Обычно при экспериментальном определении энергии межмолекулярного взаимодействия используют модельные потенциалы. Параметры этих потенциалов оценивают на основе экспериментально измеренных макроскопических свойств систем. Однако и этот подход имеет два существенных недостатка: 1) сама величина потенциала экспериментально не измеряется, и судить о ней можно только по результатам косвенных измерений (т. е. имеют дело с обратной, как правило, некорректной задачей); 2) теоретические знания о форме модели потенциала в настоящее время недостаточны, использование разных моделей приводит к получению значимо различающихся потенциальных кривых.

В связи с изложенным представляется целесообразным разработать процедуру решения некорректной задачи оценивания потенциала из экспериментальных данных без привлечения моделей потенциала [1]. Для решения этой проблемы может быть использован метод регуляризации по А. Н. Тихонову [2].

Для оценивания потенциала парного межмолекулярного взаимодействия по экспериментальным данным необходимо достаточно строго связать измеряемое свойство с потенциалом, причем свойство должно зависеть именно от парных взаимодействий. В качестве такого свойства часто используют температурную зависимость второго вириального коэффициента $B(T)$ [3]. Таким образом, цель настоящей работы — разработка процедуры восстановления непараметризированных потенциалов из температурных зависимостей $B(T)$.

Для случая одноатомных молекул, взаимодействующих по законам

классической механики, со сферически-симметричным потенциалом взаимодействия $\varphi(r)$ имеем

$$B(T)=-2\pi N_0\int_0^\infty [\exp(-\varphi(r)/kT)-1]r^2\,dr, \qquad (1)$$

где $r$ — расстояние между парой молекул, $N_0$ — число Авогадро, $k$ — постоянная Больцмана. После ввода новых переменных и использования обратного преобразования Лапласа авторами работы [4] было получено

$$B(T)=\frac{2\pi N_0\exp(\varepsilon/kT)}{3kT}\int_{-\varepsilon}^\infty \Delta(\varphi)\exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)d\varphi, \qquad (2)$$

где

$$\Delta(\varphi)=\begin{cases} r_L^3, & \varphi(r)>0,\\ r_L^3-r_R^3, & -\varepsilon\leqslant\varphi(r)\leqslant 0.\end{cases}$$

Индексы $R$ и $L$ означают принадлежность к правой и левой ветвям потенциала соответственно, $\varepsilon$ — глубина потенциальной ямы.

Как видно из изложенного, для определения функции $\Delta(\varphi)$ требуется решить интегральное уравнение первого рода (2). Определение потенциала парного взаимодействия из $B(T)$ является обратной некорректной задачей, так как $B(T)$ измеряется экспериментально с некоторой ошибкой $\delta$, и известно, что малые изменения исходных данных могут приводить к большим изменениям решений [2].

Уравнение (2) часто переписывают в приведенных переменных:

$$B^*(T^*)=\frac{\exp(1/T^*)}{T^*}\int_0^\infty \Delta^*(\Phi^*)\exp(-\Phi/T^*)\,d\Phi, \qquad (3)$$

где

$$\Delta^*(\Phi^*)=\begin{cases} (r^*)^3, & \Phi^*>1,\\ (r_L^*)^3-(r_R^*)^3, & 0\leqslant\Phi^*\leqslant 1.\end{cases}$$

Здесь

$$T^*=kT/\varepsilon,\ r^*=r/\sigma,\ \Phi^*=[\varphi(r)+\varepsilon]/\varepsilon,\ \sigma^*=1,\ \varepsilon^*=1,\ B^*(T^*)=B(T)/{}^2/_3\pi N_0\sigma^3$$

и $\sigma$ — эффективный диаметр молекул. Как видно из (3), $\varepsilon$ и $\sigma$ — произвольные масштабные множители, в качестве которых в дальнейшем используются литературные параметры потенциала Леннард-Джонса. Общий вид потенциала парного межмолекулярного взаимодействия в форме $\Delta^*(\Phi^*)$ приведен на рис. 1.

В дальнейшем для удобства знак $^*$, соответствующий приведенным величинам, будет опущен. На основе (3) определим интегральный оператор $A$ в виде:

$$\frac{\exp(1/T)}{T}\int_0^\infty \Delta(\Phi)\exp(-\Phi/T)\,d\Phi=A\Delta(\Phi)=B(T). \qquad (4)$$

В уравнении (4) величина $B(T)$ определяется из опыта и, следовательно, отличается от истинных значений $B(T)$ на ошибку $\delta$. Классическое решение уравнения (4):

$$\Delta(\Phi)=A^{-1}B(T) \qquad (5)$$

не обладает свойством устойчивости по отношению к малым изменениям

$B(T)$. А. Н. Тихоновым [2] было предложено при решении таких задач выбирать функции $\Delta(\Phi)$, удовлетворяющие условию:

$$\left\{\int_{T_1}^{T_2}(A\Delta(\Phi)-B_\delta(T))^2\,dT\right\}^{1/2}\leqslant\delta, \tag{6}$$

где $[T_1; T_2]$ — интервал температур, при которых проводится определение экспериментальных значений $B_\delta(T)$. Неравенство (6) означает, что приближенное решение уравнения (4) следует искать в классе функций, сопоставимых по точности с экспериментальными величинами $B_\delta(T)$.

Очевидно, что имеется много функций $\Delta(\Phi)$, удовлетворяющих условию (6). Для того чтобы выбрать единственное решение, вводится стабилизирующий функционал:

$$\Omega(\Delta)=\int_0^\infty\left(p(\Delta(\Phi))^2+q\left(\frac{d\Delta}{d\Phi}\right)^2\right)d\Phi, \tag{7}$$

где $p$ и $q$ — неотрицательные числа. В качестве решения уравнения (4), согласно Тихонову, необходимо брать самую гладкую функцию $\Delta(\Phi)$ из множества функций, определенного условием (6). Поэтому следует потребовать, чтобы решение, с одной стороаы, удовлетворяло условию:

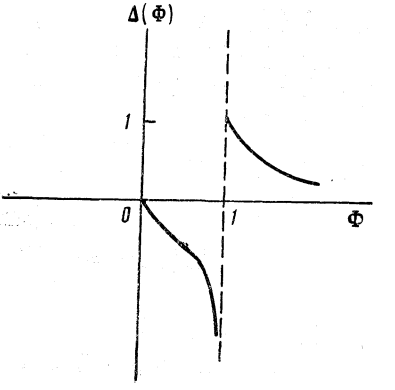


Рис. 1. Вид зависимостей $\Delta(\Phi)$

$$\left\{\int_{T_1}^{T_2}(A\Delta(\Phi)-B_\delta(T))^2\,dT\right\}^{1/2}=\delta, \tag{8}$$

а с другой стороны, для этого решения функционал (7) должен достигать минимума.

Таким образом, решением задач определения потенциала из экспериментальных данных $B_\delta(T)$ является такая функция $\Delta(\Phi)$, на которой достигается минимум функционала:

$$M^\alpha[\Delta]=\int_T(A\Delta(\Phi)-B_\delta(T))^2\,dT+\alpha\Omega(\Delta), \tag{9}$$

где $\alpha$ — параметр регуляризации, определяемый из условия (8).

Исходные экспериментальные данные представляют собой таблицу случайных величин $B_\delta(T_i)$, которым соответствуют контролируемые переменные $T_i$ $(i=1, \ldots, n)$. Оценку погрешности экспериментальных данных $\hat{\delta}^2$ можно рассчитать по формуле:

$$\hat{\delta}^2=t_{\alpha,\nu}\int_{T_1}^{T_2}\hat{d}^2(T)\,dT, \tag{10}$$

где $\hat{d}^2(T)$ —оценка дисперсии линии регрессии, $t_{\beta,\nu}$ — число Стьюдента

для уровня значимости $\beta$ и числа степеней свободы $\nu$. Линию регрессии $\hat{B}(T)$ можно построить с помощью метода наименьших квадратов (МНК), используя, например полиномиальную модель.

Вместо используемого в литературе стабилизирующего функционала $\Omega(\Delta)$ вида (7) целесообразно использовать функционал:

$$\Omega(\Delta)=\int_{\Phi}(\Delta(\Phi)-\Delta_0(\Phi))^2\,d\Phi+\int_{\Phi}\left(\frac{d(\Delta-\Delta_0)^2}{d\Phi}\right)d\Phi, \qquad (11)$$

где $\Delta_0(\Phi)$ — нулевое, но не равное нулю, приближение функции $\Delta(\Phi)$, вид которого можно найти на основе какой-либо модели. Такой выбор $\Omega(\Delta)$ объясняется тем, что общий вид функции $\Delta(\Phi)$ априорно известен (см. рис. 1) и «сглаживание» целесообразно проводить не относительно нуля, как было предложено в работе [2], а относительно некоторого нулевого приближения $\Delta_0(\Phi)$ [1]. В качестве $\Delta_0(\Phi)$ будем использовать следующую функцию (рис. 1):

$$\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})=\begin{cases}K_1\Phi/[(1-\Phi)\exp(-K_2\Phi)], & 0\leqslant\Phi\leqslant 1,\\ 1-K_3(\Phi-1)/[1+K_4(\Phi-1)], & \Phi\geqslant 1,\end{cases} \qquad (12)$$

где $\mathbf{K}$ — вектор подгоночных параметров ($K_1$, $K_2$, $K_3$, $K_4$). При анализе графиков зависимостей $\Phi$ от $-\Delta$ и $(1-\Delta)$ от $(\Phi-1)$ было установлено, что поиск оценок параметров $K$ следует проводить с учетом следующих неравенств:

$$K_1<0;\ 0<K_2<4{,}5;\ 0<K_3<K_4. \qquad (13)$$

Для поиска нулевого приближения в пространстве параметров $K$, целесообразно проводить минимизацию методом переменной метрики Дэвидона — Пауэлла [4], следующего интеграла

$$I_0=\int_{T_1}^{T_2}(A\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})-\hat{B}(T))^2\,dT. \qquad (14)$$

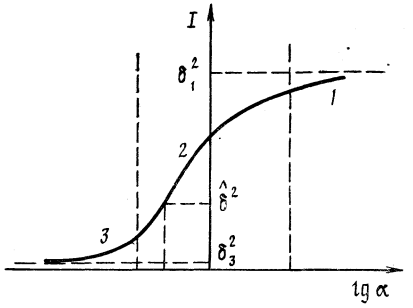



Рис. 2. Зависимость $I$ от $\lg\alpha$

Функцию $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$, на которой величина (14) достигает минимума, можно брать в качестве нулевого приближения.

Затем минимизируется функционал $M^{\alpha}[\Delta]$ при различных значениях $\alpha$ в пространстве функций $\Delta(\Phi)$, которые задаются таблично. В качестве начальной точки минимизации следует брать значения функции $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$. Минимизация величины $M^{\alpha}[\Delta]$ проводится симплексным методом Недлера — Мида [5], так как по данным [6], он является наиболее эффективным среди прямых методов, используемых для минимизации функции многих переменных.

На основании указанных расчетов строится график зависимости $I=\int_{T_1}^{T_2}(A\Delta(\Phi)-\hat{B}(T))^2\,dT$ от $\lg\alpha$, общий вид которого показан на рис. 2. На этом рисунке $\delta_1^2=\min I_0$ и $\delta_3^2=\min M^{\alpha=0}[\Delta]$. Решение соот-

ветствует той точке этого графика, где ордината равна экспериментальной погрешности $\hat{\delta}^2$.

Если величина погрешности экспериментальных данных $\hat{\delta}^2 \geqslant \delta_1^2$, то можно считать, что уже нулевое приближение $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$ является решением задачи оценивания потенциала. Другими словами, в этом случае ошибки определения $B(T)$ настолько велики, что модель потенциала (12) при соответствующем подборе параметров $\mathbf{K}$ удовлетворительно описывает экспериментальные данные и дальнейшее уточнение вида потенциала данным методом невозможно. Участок *1* рис. 2 соответствует решению, близкому к нулевому приближению. Участок *3* кривой (рис. 2), т. е. при малых $\alpha$, где $I \to \delta_3^2$ соответствует решению задачи методом МНК, так как вклад стабилизирующего функционала (11) пренебрежимо мал. В этом случае обычно не может быть получено гладкого решения.

Метод регуляризации по Тихонову наиболее эффективен при $\delta_3^2 < \hat{\delta}^2 < \delta_1^2$, т. е. в области *2* кривой (рис. 2). Из зависимости рис. 2 графически определяется величина $\alpha$, соответствующая погрешности экспериментальных данных $\hat{\delta}^2$. При этом значении $\alpha$ минимизируется величина $M^\alpha[\Delta]$. Функция $\Delta(\Phi)$, минимизирующая $M^\alpha[\Delta]$, берется в качестве решения задачи.

Таким образом, предложенная методика позволяет численно оценивать потенциал межмолекулярного взаимодействия в виде таблицы значений функции $\Delta(\Phi)$. При определенном уровне ошибок экспериментальной температурной зависимости второго вириального коэффициента получаемая оценка не зависит от вида моделей. Данная методика может быть использована и для оценивания потенциала из других физических данных о веществе.

### Список литературы


1. *Шимулис В. И., Садовская Н. Г.* // V Всесоюз. симп. по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 76.
2. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. С. 15–18, 128–166.
3. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 34–45, 124–195.
4. *Keller J. B., Zumino B.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 5. P. 1351.
5. *Nelder I. A., Mead R.* // Computer J. 1965. V. 7. P. 308.
6. *Гуснин С. Ю., Омелянов Г. А., Резников Г. А., Сироткин В. С.* Минимизация в инженерных расчетах на ЭВМ. М.: Машиностроение, 1981. С. 5–72.



Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы
Москва



Поступила в редакцию
15.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 532.6

© 1991 г.

*Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Чертков А. А., Малиновская Т. В.*

# ОЦЕНИВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ

## II. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Изложены результаты вычислительных экспериментов, проведенных с целью проверки эффективности ранее предложенной методики оценивания потенциала из температурной зависимости второго вариального коэффициента. Показано, что при малых погрешностях эксперимента можно получить непараметризованные оценки, при больших погрешностях эффективна четырехпараметрическая модель потенциала.

Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия из экспериментальных данных является типичной некорректной задачей и поэтому для ее решения был использован метод регуляризации по А. Н. Тихонову [1]. В основе метода лежит минимизация функционала

$$M^{\alpha}[\Delta]=\int_{T}(A\Delta(\Phi)-\hat{B}(T))^2\,dT+$$
$$+\alpha\int_{\Phi}\left[(\Delta(\Phi)-\Delta_0(\Phi))^2+\left(\frac{d(\Delta-\Delta_0)}{d\Phi}\right)^2\right]d\Phi \qquad (1)$$

в пространстве заданных численно функций $\Phi$, соответствующих искомому потенциалу. При этом отыскивается также и значение параметра регуляризации $\alpha$ в соответствии с условием

$$\int_{T}(A\Delta_{\text{м}}(\Phi)-\hat{B}(T))^2\,dT=\hat{\bar{\delta}}^2. \qquad (2)$$

Здесь $A$ – интегральный оператор, определяющий зависимость второго вириального коэффициента от потенциала, $\Delta(\Phi)$ – функционал потенциала, предложенный в [2], $\hat{B}(T)$ – регрессия экспериментальной температурной зависимости второго вириального коэффициента, $\Delta_0(\Phi)$ – нулевое приближение

$$\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})=\begin{cases}K_1\Phi/[(1-\Phi)\exp(-K_2\Phi)], & 0\leqslant\Phi\leqslant 1,\\ 1-K_3(\Phi-1)/[1+K_4(\Phi-1)], & \Phi\geqslant 1,\end{cases} \qquad (3)$$

где $\mathbf{K}$ – вектор эмпирических параметров. Интеграл во втором члене (1) – стабилизирующий функционал, $\Delta_{\text{м}}(\Phi)$ соответствует минимуму (1) в пространстве потенциалов, $\hat{\bar{\delta}}^2$ – оценка погрешности экспериментальных данных.

Для проверки надежности и оценки возможностей метода [3], а также для выяснения эффективности программного комплекса проведен вычислительный эксперимент с четырьмя моделированными экспериментальными зависимостями $B_\delta(T)$. Указанные зависимости были рассчитаны на основе известного модельного потенциала, поэтому мы имели возможность сравнивать потенциал, полученный при использовании метода регуляризации, с истинным потенциалом и таким способом решить поставленные задачи.

Для получения моделированных «экспериментальных» данных $B(T)$ использовали потенциал (6—12) Леннард-Джонса, для которого

$$\Delta^*(\Phi^*)=\begin{cases}\dfrac{2}{\sqrt{2}+2\sqrt{\Phi}}, & \Phi^*=1,\\ \dfrac{2}{\sqrt{2}+2\sqrt{\Phi^*}}-\dfrac{2}{\sqrt{2}-2\sqrt{\Phi^*}}, & 0\leqslant\Phi^*\leqslant 1,\end{cases}$$

$$\Phi^*=\Phi/\varepsilon_0=4[(r^*)^{-12}-(r^*)^{-6}]+1,\ r^*=r/\sigma_0, \tag{4}$$

$\varepsilon_0$ и $\sigma_0$ — параметры потенциала Леннард-Джонса. Для 26 заданных значений $\Phi^*$ по формуле (4) рассчитывали значения $\Delta^*(\Phi^*)$, которые принимали за истинные. С их помощью рассчитывали истинные значения $B^*(T^*)$ для 21 значения температуры по формуле:

$$B^*(T^*)=\frac{\exp(1/T^*)}{T^*}\int_0^\infty \Delta^*(\Phi^*)\exp(-\Phi^*/T^*)\,d\Phi^*, \tag{5}$$

где знак * соответствует безразмерным приведенным величинам $B^*(T^*)=3B(T)/2\pi N_0\sigma_0^3$, $T^*=kT/\varepsilon_0$. В дальнейшем для удобства знак * будет опущен. Затем на эти истинные значения $B(T)$ накладывали ошибки $(T_i)$ $(i=1,\ldots,21)$, имеющие нормальный закон распределения с математическим ожиданием, равным нулю, и заданной дисперсией $\sigma^2$. Полученные зависимости $B_\delta(T_i)$ служили «экспериментальными» данными. Для четырех наборов «экспериментальных» данных использовали различные значения дисперсии $\sigma_1^2=0{,}0$; $\sigma_2^2=0{,}0001$; $\sigma_3^2=0{,}001$; $\sigma_4^2=0{,}01$. Полученные $B_\delta(T_i)$ обрабатывали методом наименьших квадратов (МНК) на основе модели

$$\hat{B}(T)=\theta_1+\theta_2/T+\theta_3/T^2+\theta_4/T^3. \tag{6}$$

В результате получали линию регрессии, дисперсию этой линии $\hat{d}^2(T)$ и обобщенную оценку погрешности регрессии в виде

$$\hat{\delta}^2=t_{\alpha,\nu}\int_{T_1}^{T_2}\hat{d}^2(T)\,dT,$$

где критерий Стьюдента $t_{\alpha,\nu}=2{,}11$, для числа степеней свободы $\nu=17$ и уровня зависимости $\alpha=0{,}95$.

Для первого набора «экспериментальных» данных ($\sigma_1^2=0{,}0$), полученных без наложения ошибки, величина $\delta^2$ оказалась равной $0{,}39\cdot10^{-4}$. В этом случае $\delta^2$ определяется лишь неадекватностью модели (6). По-

грешность нулевого приближения

$$\delta_1^2 = \min \int_{T_1}^{T_2} (A\Delta_0(\Phi, \mathbf{K}) - \hat{B}(T))^2 \, dT,$$

оказалась равной $0{,}85 \cdot 10^{-3}$. При минимизации сглаживающего функционала $M^\alpha[\Delta]$ при $\alpha=0$, т. е. в отсутствие стабилизации, величина $\delta_3^2 = \min M^{\alpha=0}[\Delta]$ была равна $0{,}285 \cdot 10^{-4}$. Как видно из сравнения указанных величин, $\delta_3^2 < \hat{\delta}^2 < \delta_1^2$. Это свидетельствует о том, что применение метода регуляризации в данном случае позволит получить потенциал более эффективный, чем нулевое приближение, и в то же время достаточно гладкий [1]. При проведении регуляризации функционал $M^\alpha[\Delta]$ минимизировали при различных $\alpha$ и нашли значение $\alpha$ (равное $9{,}5 \cdot 10^{-5}$), для которого выполняется условие

$$\int_{T_1}^{T_2} (A\Delta_{\text{м}}(\Phi) - \hat{B}(T))^2 \, dT = \hat{\delta}^2.$$

На рис. 1 представлены[1] зависимости $\Delta(\Phi)$, полученные при минимизации $M^\alpha[\Delta]$ при различных $\alpha$. При $\alpha=0$ функция может рассматриваться как решение задачи МНК, в этом случае она характеризуется сильным разбросом точек. С ростом $\alpha$ увеличивается вклад стабилизирующего функционала в $M^\alpha[\Delta]$, решение становится все более гладким и стремится к нулевому приближению. Для $\alpha = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ решение является достаточно гладким и лучше описывает истинную зависимость $\Delta(\Phi)$, чем нулевое приближение.

Вторые вириальные коэффициенты, рассчитанные для функции $\Delta(\Phi)$ при $\alpha=0$, лучше всего описывают истинные значения, однако, в данном случае $\Delta(\Phi)$ не является гладкой, что затрудняет ее физическую интерпретацию. При этом суммы квадратов отклонений равны:

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_{\alpha=0}(T_i)]^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-4},$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_{\alpha=9{,}5 \cdot 10^{-5}}(T_i)]^2 = 1{,}45 \cdot 10^{-4},$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - \hat{B}(T_i)]^2 = 2{,}52 \cdot 10^{-4},$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_0(T_i)]^2 = 2{,}56 \cdot 10^{-4}.$$

Здесь $B_0(T)$ соответствует нулевому приближению (3). Как видно из приведенных значений, метод регуляризации позволил получить значения

[1] На этом и других рисунках представлена только часть потенциала, соответствующая потенциальной яме, т. е. $0 \leqslant \Phi \leqslant 1$.

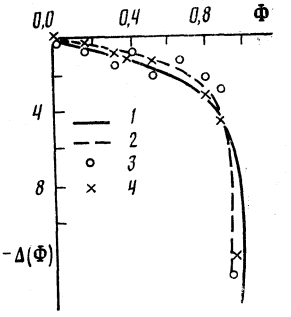



Рис. 1. Оценки функции $\Delta(\Phi)$, полученные при минимизации $M^{\alpha}[\Delta]$ для моделированных зависимостей $B(T)$ с дисперсией $\sigma_1^2=0{,}0$; *1* – истинная $\Delta(\Phi)$; *2* – $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$, нулевое приближение; *3* и *4* – $\Delta(\Phi)$ при $\alpha=0{,}0$ и $9{,}5\cdot10^{-5}$ соответственно

Рис. 1

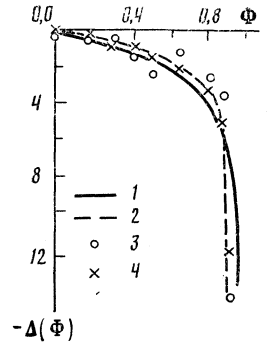



Рис. 2

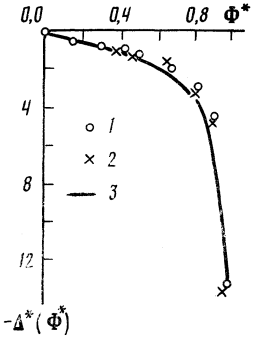



Рис. 3

Рис. 2. Оценки функции $\Delta(\Phi)$, полученные для моделированных зависимостей $B(T)$ с дисперсией $\sigma_2^2=0{,}0001$; *1* – истинная $\Delta(\Phi)$; *2* – $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$; *3* и *4* – $\Delta(\Phi)$ при $\alpha=0$ и 0,01 соответственно

Рис. 3. Оценки функции $\Delta(\Phi)$ для моделированных зависимостей $B(T)$; *1* и *2* – $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$ для $\sigma_3^2=0{,}001$ и $\sigma_4^2=0{,}01$, *3* – истинная $\Delta(\varphi)$

$B(T)$, которые описывают истинные величины $B(T)$ лучше, чем нулевое приближение и регрессионные значения. При этом с помощью регуляризации была получена довольно гладкая зависимость $\Delta(\Phi)$. Тот факт, что сумма квадратов отклонения регрессионных значений $B(T)$ от истинных больше, чем аналогичные суммы для регуляризованных $B(T)$, очевидно, свидетельствует о том, что используемая для построения линии регрессии модель (3) недостаточно хорошо описывает «экспериментальные» температурные зависимости $B(T)$.

Для получения второго набора «экспериментальных» данных $B(T)$ использовали дисперсию $\sigma_2^2=0{,}0001$. Погрешность «экспериментальных» данных $\hat{\delta}^2$ оказалась равной $0{,}34\cdot10^{-3}$. Величины $\delta_1^2$ и $\delta_3^2$ были равны соответственно $0{,}147\cdot10^{-2}$ и $0{,}482\cdot10^{-4}$. Из сопоставления этих значений с величиной $\hat{\delta}^2$ видно, что для решения задачи можно использовать процедуру регуляризации. Значение $\alpha$, удовлетворяющее условию

$$\int_{T_1}^{T_2} (A\Delta_{\text{м}}(\Phi)-\hat{B}(T))^2\,dT=\hat{\delta}^2,$$

равнялось 0,01.

На рис. 2 представлены зависимости $\Delta(\Phi)$, полученные при минимизации $M^{\alpha}[\Delta]$ при $\alpha=0{,}0$ и $0{,}01$. Как видно из рис. 2, при $\alpha=0$ решение характеризуется большим разбросом. При увеличении $\alpha$ разброс точек уменьшается. При $\alpha=0{,}01$ функция $\Delta(\Phi)$ является практически гладкой и описывает истинную зависимость $\Delta(\Phi)$ гораздо лучше, чем нулевое приближение $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$. Указанные выше суммы квадратов отклонений оказались равными:

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_{\alpha=0,01}(T_i)]^2 = 8{,}64 \cdot 10^{-4};$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_{\alpha=0}(T_i)]^2 = 9{,}35 \cdot 10^{-4};$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - \hat{B}(T_i)]^2 = 9{,}41 \cdot 10^{-4};$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_0(T_i)]^2 = 6{,}16 \cdot 10^{-3}.$$

Из анализа этих величин видно, что значения $B(T)$, рассчитанные для регуляризованного решения $\Delta(\Phi)$, ($\alpha=0{,}01$) наилучшим образом описывают истинную температурную зависимость $B(T)$.

Для третьего набора «экспериментальных» данных с модельной дисперсией $\sigma_3^2=0{,}001$ погрешность $\hat{\delta}^2$ составила $0{,}364 \cdot 10^{-2}$. Величины $\delta_1^2$ и $\delta_3^2$ оказались равными $0{,}372 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}688 \cdot 10^{-4}$. Видно, что значения $\delta_1^2$ и $\hat{\delta}^2$ близки. Очевидно, регуляризация по Тихонову может лишь незначительно улучшить нулевое приближение, так как при больших $\alpha$ вклад стабилизирующего функционала в $M^{\alpha}[\Delta]$ растет, и решение должно стремиться к нулевому приближению. В данном случае ввиду близости значений $\delta_1^2$ и $\hat{\delta}^2$ оказалось трудным графически определить $\alpha$, и в качестве решения бралась функция $\Delta_0(\Phi, \mathbf{K})$, которая представлена на рис. 3. Суммы квадратов отклонений равны:

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_0(T_i)]^2 = 6{,}79 \cdot 10^{-3},$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - B_{\alpha=0}(T_i)]^2 = 6{,}99 \cdot 10^{-3},$$

$$\sum_{i=1}^{21} [B(T_i) - \hat{B}(T_i)]^2 = 7{,}28 \cdot 10^{-3}.$$

Видно, что $B_0(T)$ лучше всего описывают истинные значения $B(T)$.

Для четвертого набора моделированных данных с модельной дисперсией $\sigma_4^2=0{,}01$ погрешность «экспериментальных» данных $\hat{\delta}^2=0{,}38 \cdot 10^{-4}$;

$\delta_1^2=0{,}167\cdot10^{-1}$ и $\delta_3^2=0{,}353\cdot10^{-2}$. В этом случае нельзя улучшить функцию $\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})$ методом регуляризации по Тихонову, так как уже приближение $\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})$ удовлетворяет погрешности «экспериментальных» данных. Зависимость $\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})$ показана на рис. 3. Суммы квадратов отклонений были равны:

$$\sum_{i=1}^{21}[B(T_i)-B_0(T_i)]^2=9{,}2\cdot10^{-3},$$

$$\sum_{i=1}^{21}[B(T_i)-B_{\alpha=0}(T_i)]^2=2{,}38\cdot10^{-2},$$

$$\sum_{i=1}^{21}[B(T_i)-\hat{B}(T_i)]^2=6{,}92\cdot10^{-2}.$$

Как видно, значения $B(T)$, рассчитанные с помощью функции $\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})$, очень хорошо согласуются с истинными значениями $B(T)$.

Из приведенных результатов видно, что использование регуляризации по Тихонову оказывается эффективным для экспериментальных данных, определенных с достаточно высокой точностью. При этом полученная потенциальная функция $\Delta(\Phi)$ является практически гладкой и приближается к истинной потенциальной кривой.

Если погрешность экспериментальных данных значительна, то уже нулевое приближение для потенциала $\Delta_0(\Phi,\mathbf{K})$ может служить решением задачи восстановления потенциала из температурной зависимости второго вириального коэффициента. Это обстоятельство обусловлено тем, что в настоящей работе используется достаточно гибкая модель для нулевого приближения потенциала, содержащая четыре варьируемых параметра.

Таким образом, вычислительный эксперимент показал, что метод регуляризации позволяет получить из температурной зависимости второго вириального коэффициента максимально возможную информацию о потенциале межмолекулярного взаимодействия. Результатом являются достаточно гладкие потенциальные функции $\Delta(\Phi)$, которые однозначно определяют отталкивательную ветвь потенциала и зависимость ширины потенциальной ямы от ее глубины.

### Список литературы


1. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. С. 15–18, 128–166.
2. *Keller J. B., Zumono B.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 5. P. 1351.
3. *Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Малиновская Т. В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 979.



Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы
Москва



Поступила в редакцию
15.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 539.19

© 1991 г.

*Вайман Г. Е., Местечкин М. М.*

# ПОЯВЛЕНИЕ ПЕРВОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В π-ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Показано, что первая нелинейная восприимчивость в сопряженных молекулах является чувствительной характеристикой влияния донорных и акцепторных заместителей на π-электронную систему и отражает неаддитивность такого влияния в отличие от линейной восприимчивости, подчиняющейся правилу аддитивности при замещении.

В последнее время проводятся интенсивные исследования нелинейных оптических свойств органических молекул, связанные с их возможными применениями в качестве безынерционных лазерных переключателей [1]. В данной работе мы хотим подчеркнуть, что молекулярные параметры, характеризующие нелинейные эффекты, могут служить чувствительным индикатором влияния заместителей на π-электронную систему, в частности покажем, что таким путем обнаруживается существенная неаддитивность воздействия амино- и нитрогрупп в протяженных бициклических углеводородах. Отметим, что их незамещенные формы являются альтернантными системами с нулевыми значениями первой гиперполяризуемости и дипольного момента. Следовательно, при теоретическом объяснении наблюдаемых нелинейных эффектов они должны быть целиком отнесены к действию заместителей, которое не может рассматриваться как малое возмущение. Поэтому расчет нелинейных эффектов упомянутых соединений представляется весьма интересной задачей, сочетающей трактовку возможных физических применений этих молекул с общими химическими идеями о донорно-акцепторном влиянии заместителей, когда система особенно восприимчива к нему.

Изложенное предопределяет и используемый подход, который, с одной стороны, должен опираться на достаточно строгие формулы для нелинейных восприимчивостей (связанную хартри-фоковскую теорию возмущений), а с другой — непосредственно аккумулировать представление об электроотрицательности заместителей в сопряженных системах. Очевидно, последнему в наибольшей степени отвечает π-электронное приближение (ППП), в рамках которого здесь необходимо явное включение в расчет внутренней структуры заместителей. Чрезмерное же упрощение подхода, подобное иногда используемому при вычислении, например потенциалов ионизации и индексов реакционной способности, когда ограничиваются только теорией возмущений π-электронной системы углеродного скелета [2], а наличие замещающих групп учитывают лишь изменением соответствующего диагонального элемента матрицы остова, нельзя в данном случае считать достаточно оправданным.

*Методика расчета.* Исходным моментом нашего рассмотрения был не-

обходимый подбор гетероатомных ППП-параметров, совместимых со способом описания незамещенных углеводородов [3], который давал удовлетворительные результаты при расчете их многих свойств.

Спектры поглощения близких систем (нитроанилины) в стандартном ППП-подходе интерпретированы в работе [4], где отмечен фиксируемый расчетом перенос заряда между донорным ($NH_2$) и акцепторным ($NO_2$) заместителями при электронном возбуждении, поляризованном вдоль оси симметрии. Повторение вычислений в параметризации [4] воспроизвело в общих чертах полученные там результаты, однако, обнаружило триплетную нестабильность основного состояния *п*-нитроанилина. Для ее устранения уместно использовать пониженные значения интегралов межэлектронного взаимодействия углеродных центров ($\gamma_{CC}^0$=7,53 эВ) [3]. Для атомов азота и кислорода выбраны параметры, отражающие тенденции работы [4] с пропорциональным учетом уменьшения $\gamma_{CC}$. Значения (в эВ) $\gamma_{NN}^0$=9,46, $\gamma_{OO}^0$=10,40, $\omega_{\ddot{N}}$=−5,23, $\omega_O$=−5,04, $\beta_{CN}$=−2,57, $\beta_{NO}$=−3,2 оправдываются полученными энергиями низших переходов и одновременно потенциалами ионизации анилина, нитробензола и *п*-нитроанилина. Для углеродного скелета по-прежнему [3] $\omega_C$=−4,75, $\beta_{CC}$=−2,45. В целях улучшения согласия с опытными данными оказалось полезным введение слабого альтернирования парахиноидного типа $\Delta\beta_{CC}$=−0,2 и $\Delta\beta_{CC}$=0,1, отражающего существование важнейших резонансных структур с переносом заряда.

Вычисление потенциалов ионизации произведено с отдельным расчетом катионов в ограниченном методе Хартри — Фока. Отклонение рассчитанных данных, приведенных в таблице, от довольно скудных экспериментальных составляет ~0,1—0,3 эВ как по энергиям переходов ($E$), так и по потенциалам ионизации ($I$), что не превышает обычной ошибки π-электронного приближения.

В расчете электрических восприимчивостей применена методика [3] для определения первой поправки под действием однородного поля к самосогласованной матрице плотности однодетерминантной волновой функции.

*Электронное возбуждение и гиперполяризуемость.* В замещенных бензола величина перехода симметрии $B$, как видно из таблицы, меняется слабо. По существу это смещенный переход $B_{2u}$ молекулы бензола (локализация возбуждения на кольце, например в *п*-нитроанилине составляет 84%). Существенно иная картина наблюдается для $A$-перехода, при котором возбуждение охватывает как кольцо, так и заместители. В *п*-нитроанилине это возбуждение на 12% сосредоточена на аминогруппе, на 30% — на нитрогруппе и на 58% — на кольце. Влияние донора и акцептора приводит к сильному батохромному смещению $A$-перехода, так что в нитроанилине он уже сливается с $B$-полосой, а в остальных рассчитанных нитроаминозамещенных становится низшим возбужденным синглетом.

Подчеркнем, что характер рассматриваемого $A$-перехода более сложен, чем прямой перенос заряда [4] с донора на акцептор. Действительно, в анилине он составляет 0,24 (в долях электронного заряда), в нитробензоле — 0,54, в то время как в *п*-нитроанилине по сравнению с этим перенос электрона с аминогруппы (0,16) на нитрогруппу (0,46) ослаблен. Отметим, что для осуществления прямого переноса (без участия кольца) необходимо, по крайней мере, чтобы высший занятый орбитальный уровень донора одновременно с низшим вакантным акцептора попадали внутрь энергетического интервала между аналогичными уровнями, связанными

| Молекула | Переход | $E$, эВ | $\Delta\mu$, $D$ | $I$, эВ | $\alpha_{xx}\cdot10^{24}$ | $\alpha_{yy}\cdot10^{24}$ | $\chi_{yyy}\cdot10^{30}$ | $\chi_{yxx}\cdot10^{30}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Бензол | $B_{1u}$ | 6,27 | 0 | 9,23 | 8,0 | 8,0 | 0 | 0 |
| | $E_{1u}$ | 7,10 | 0 | | | | | |
| Анилин | $A$ | 5,40 | 4,11 | 8,01 | 7,6 | 11,3 | 3,2 | −0,2 |
| | $B$ | 4,30 | 1,32 | | | | | |
| Нитробензол | $A$ | 4,69 | 7,60 | 9,63 | 10,7 | 14,7 | 7,7 | −1,2 |
| | $B$ | 4,13 | 3,66 | | | | | |
| *n*-Нитроанилин | $A$ | 4,18 | 11,08 | 8,65 | 10,2 | 20,7 | 18,0 | −2,6 |
| | $B$ | 4,13 | 1,9 | | | | | |
| Стирол | $A$ | 5,12 | 0 | 8,34 | 8,0 | 19,3 | 0 | 0 |
| | $B$ | 5,89 | 0 | | | | | |
| ДНС | $A$ | 3,50 | 12,16 | 7,93 | 10,7 | 48,6 | 62,4 | −4,6 |
| | $B$ | 3,93 | 0,78 | | | | | |
| ДФНБ | $A$ | 3,08 | 13,30 | 7,52 | 10,8 | 92,1 | 141 | −6,1 |
| | $B$ | 3,86 | −0,39 | | | | | |
| Стильбен | $A$ | 4,12 | 0 | 7,76 | 15,7 | 45,3 | 0 | 0 |
| 4-Аминостильбен | $A$ | 3,69 | 8,38 | 7,20 | 15,4 | 55,0 | 27,5 | −1,6 |
| | $B$ | 3,95 | −2,03 | | | | | |
| 4-Диметиламиностильбен | $A$ | 3,61 | 10,14 | 7,08 | 15,4 | 57,4 | 35,8 | −2,0 |
| | $B$ | 3,87 | −1,80 | | | | | |
| 4-Нитростильбен | $A$ | 3,44 | 12,9 | 8,02 | 18,4 | 62,6 | 55,5 | −2,9 |
| | $B$ | 3,87 | 0,66 | | | | | |
| НС | $A$ | 3,19 | 16,41 | 7,56 | 17,8 | 77,1 | 120 | −5,4 |
| | $B$ | 3,97 | −0,42 | | | | | |
| ДС | $A$ | 3,12 | 17,40 | 7,42 | 17,8 | 80,8 | 139 | −6,1 |
| | $B$ | 3,87 | 1,68 | | | | | |
| ДБ | $A$ | 2,78 | 16,13 | 7,12 | 17,9 | 137 | 252 | −7,4 |
| | $B$ | 3,87 | −2,01 | | | | | |
| *n*-Нитроаминотерфенил | $A$ | 3,90 | 21,53 | 8,00 | 25,3 | 48,2 | 36,9 | −2,2 |
| | $B$ | 3,95 | 3,49 | | | | | |
| Сесквифульвален | $A$ | 3,46 | 3,33 | 7,76 | 10,7 | 39,9 | 10,3 | 3,8 |
| | $B$ | 3,42 | −10,1 | | | | | |

*Обозначения*: $\Delta\mu$ — изменение дипольного момента, $I$ — потенциал ионизации; $\alpha_{xx}$ и $\alpha_{yy}$ — $\pi$-электронные составляющие поляризуемости, СГСЭ; $\chi_{yyy}$ и $\chi_{yxx}$ — гиперполяризуемости, СГСЭ: ДНС — *n*-диметиламино-β-нитростирол; ДФНБ — *n*-диметиламино-1-фенил-4-нитробутадиен; НС — 4-амино-4′-нитростильбен; ДС — 4-диметиламино-4′-нитростильбен; ДБ — 1-(*n*-диметиламинофенил)-4(*n*-нитрофенил)-бутадиен.

с кольцом. При разумных значениях $\pi$-электронных параметров этого не происходит. Однако в проведенном модельном расчете нитроэтиленамина при вдвое усиленном резонансном интеграле С—С-связи, обеспечивающем раздвигание орбитальных уровней этиленового фрагмента, прямой перенос действительно происходит и составляет 0,85 е. В еще меньшей степени прямой перенос заряда характерен для вытянутых систем типа ДС и ДБ, поскольку с ростом длины срединной полиеновой части ее запрещенная зона сужается. В ДС перенос с $NH_2$ и на $NO_2$ составляет уже 0,07 и 0,22 соответственно, а в ДБ — 0,05 и 0,16.

Таким образом, столь привлекательная своей необычностью картина прямого переноса заряда при возбуждении между пространственно удаленными фрагментами молекулы все же противоречит данным расчета. Тем не менее изменение рассчитанного дипольного момента в *n*-нитроанилине составляет 11,1 D. В соответствии с изложенным оно меньше суммы аналогичных изменений в анилине (4,1 D) и нитробензоле (7,6 D).

Наиболее чувствительны к использованным методам и параметризации потенциалы ионизации замещенных бензола. Отметим большое раз-

личие их экспериментальных значений (>2 эВ). Вследствие сходной структуры указанных трех соединений варьирование в разумных пределах параметров гетероатомов не способно покрыть этот интервал. Поэтому полученная точность порядка десятой его части может рассматриваться как свидетельство адекватности именно метода, а не только удачной подгонки параметров.

Сравнение распределения зарядов в нейтральной и ионизированной формах показывает, что в анилине 0,24 e удаляется с аминогруппы, а в нитробензоле такая же доля заряда уходит из *пара*-положения, в то время как с нитрогруппы — только 0,1 e. Случай анилина особенно четко объясняет трудности теории возмущений при интерпретации влияния замещения на потенциалы ионизации, которая может учесть только удаление электрона с кольца. В результате для согласования с экспериментом приходилось применять несоразмерно большие изменения электроотрицательности $\Delta\omega$ смежного с заместителем углеродного атома. Так, для аминогруппы использовано [2] значение $\Delta\omega$=8,6 эВ, а для нитрогруппы $\Delta\omega$=—7,8 эВ, что чуть ли не вдвое превышает (по модулю) само значение электроотрицательности углерода. С другой стороны, теория возмущений удовлетворительно воспроизводит результаты нашего расчета перераспределения зарядов в кольце под влиянием замещения при приемлемом значении $\Delta\omega$=1,7 эВ (для аминогруппы) и —1,4 эВ (для нитрогруппы).

В итоге наш расчет дает картину электронного распределения и обусловленных им химических свойств, соответствующую принятой в химии трактовке электронной донорности и акцепторности заместителей. Вместе с тем он включает удовлетворительное количественное описание спектральных и ионизационных характеристик замещенных бензола. Указанное придает надежность данному подходу при расчете протяженных соединений ДС и ДБ и в особенности их нелинейных свойств. Для них переход в возбужденное состояние симметрии $A$ сопровождается резким возрастанием дипольного момента, который в ДС достигает ~30 D в согласии с экспериментом [5].

Влияние алкильных групп, усиливающее донорную способность аминогруппы, учитывалось понижением эффективной электроотрицательности азота аминогруппы. Это, очевидно, ведет к уменьшению рассчитанных энергий перехода в согласии с экспериментом [6] (и в частности со значением 2,95 эВ для ДС [7]) и к усилению электронного переноса, а следовательно, к дальнейшему возрастанию сдвига для дипольного момента и нелинейных свойств при возбуждении. В том же направлении действует неучитываемая здесь поляризация растворителя, в частности вызывающая, по мнению авторов [8], увеличение дипольного момента в возбужденном состоянии. Воздействием растворителя объясняется также *цис — транс*-фотоизомеризация диэтилзамещенного аналога ДС, проходящая, по [8], через долгоживущее триплетное состояние. Эта гипотеза подтверждается данными нашего расчета, согласно которому прочность центральной связи в этом соединении резко ослабляется при переходе в низшее (1,9 эВ) триплетное состояние. Соответствующий порядок связи уменьшается на 0,33 — почти на половину его стандартной величины. В то же время в низшем синглетном возбужденном состоянии убывание составляет лишь 0,19.

Анализ зарядового перераспределения показывает, что при синглетном $A$-возбуждении молекулы перенос электрона осуществляется не с амино- на нитрогруппу, а целиком с анилинового фрагмента на нитробензоль-

ный. Например, в ДС он составляет соответственно 0,36 и 0,43 е. Такое сильное коллективное изменение зарядового распределения приводит к резкому понижению (на 1 эВ) $A$-уровня в сопоставлении с нитроанилином, так что в ДБ соответствующий переход попадает уже в видимую область спектра, а поскольку $B$-переход по-прежнему сдвигается в длинноволновую область очень слабо, расщепление этих сливавшихся в нитроанилине двух полос достигает величины 1 эВ.

Большое возрастание дипольного момента (~21 D) происходит при $A$-переходе в молекуле $n$-нитроамино-$n$-терфенила. Здесь сохраняются все характерные черты $A$- и $B$-возбуждений в ДС и ДБ с тем отличием, что для $A$-перехода частичный перенос электрона (0,52 е) происходит не только с анилинового фрагмента, но и с центрального кольца, а $B$-переход локализован не на анилиновом, а на нитробензольном фрагменте.

Противоположный пример представляет альтернантный углеводород — сесквифульвален, где в основном состоянии пятичленное кольцо заряжено отрицательно, а семичленное — положительно (0,25 е). Однако поразительно, что роли поляризованных вдоль и перпендикулярно оси симметрии переходов ($A$ и $B$) здесь меняются по сравнению со всеми остальными рассчитанными системами. Именно возбуждение $B$- (а не $A$-) симметрии сопровождается переносом 0,50 е, так что заряды колец меняются на противоположные по сравнению с основным состоянием. Изменившись более чем на 10 D, противоположное направление принимает и дипольный момент, который поэтому в отличие от других молекул возрастает по модулю не столь значительно. Поскольку этот переход остается слаборазрешенным, несмотря на большой перенос заряда, то ясно, что более весомое влияние на интенсивность полосы оказывает не данный эффект, а симметрия (поляризация) соответствующего возбуждения.

Переходим к главному объекту нашего расчета — электрическим восприимчивостям, которые привлекают внимание к рассматриваемым молекулам [1, 8]. Обсуждаемые ниже значения первой гиперполяризуемости ($\chi$) находятся в удовлетворительном согласии с имеющимся экспериментом [7] по генерации второй гармоники в постоянном поле. (Детальное сопоставление с экспериментальными данными будет проведено.)

Заметим, что значительный сдвиг дипольного момента при переходе в возбужденное состояние является лишь косвенным указанием (на основе двухуровневой модели) на возможность нелинейных свойств. В количественном же отношении иногда даже не наблюдается симбатности между ним и $\chi$, как видно из сравнения данных таблицы. Самый важный результат непосредственного квантово-химического расчета состоит в подтверждении значительных гиперполяризуемостей при включении донорного и акцепторного заместителей в диаметрально противоположные положения. Особенно это проявляется при наличии линейно-вытянутого полиметинового фрагмента (ДС и ДБ), где значение $\chi$ выше, чем в $n$-нитроанилине в 8—14 раз. В то же время для перпендикулярной составляющей линейной поляризуемости $\alpha_{xx}$ имеет место аддитивность, а для продольной компоненты $\alpha_{yy}$ наблюдается взаимное усиление действия двух заместителей, которое однако не является определяющим, как в случае $\chi_{yyy}$, где сумма значений для монозамещенных на $\sim^1/_3$ ниже, чем для дизамещенной молекулы.

Весьма существенно влияние структуры центрального фрагмента (сравните данные для ДБ с нитроамино-$n$-терфенилом, в котором длина промежуточной части такая же). Таблица также иллюстрирует неприменимость каких-либо правил аддитивности в чистом виде при определении

нелинейных параметров для π-систем и необходимость их прямого вычисления в рамках достаточно последовательной теории. В самом деле, поскольку в незамещенных системах (кроме сесквифульвалена) $\chi=0$, аддитивность означала бы равенство этой величины для всех соединений, так как они содержат одни и те же заместители. Другой убедительной иллюстрацией того же обстоятельства является существенная зависимость главной компоненты гиперполяризуемости $\chi_{yyy}$ от принадлежности замещаемых положений к альтернантным наборам. Так, если в ДБ два заместителя присоединены к атомам С различных альтернантных наборов, то в 1-*м*-(N,N-дифениламино)фенил-4-(*n*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 (для которого также был выполнен расчет) эти заместители воздействуют на один и тот же альтернантный набор. При этом, хотя геометрия молекулы почти не изменяется (и все спектральные параметры для ДБ меняются лишь на несколько процентов, включая дипольный момент в возбужденном состоянии), значение $\chi_{yyy}$ падает в $\sim$2 раза: $\chi_{yyy}=155\cdot 10^{-30}$ СГСЭ. В итоге нелинейные характеристики оказываются очень чувствительным показателем электронных влияний и деталей молекулярной структуры, что подчеркивает их важность для анализа электронного строения в рамках достаточно последовательной теории.

### Список литературы


1. *Kobayashi T., Kothari N. C., Uchiki H.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. № 5. P. 2727.
2. *Высоцкий Ю. Б.* // Теор. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 4. С. 469.
3. *Местечкин М.* Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наук. думка, 1977. 352 с.
4. *Луцкий А. Е., Горохова Н. И.* // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. № 6. С. 917.
5. *Lippert E.* // Angew. Chem. 1961. B. 73. № 21. S. 695.
6. *Луцкий А. Е.* // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. № 5. С. 1601.
7. *Oudar J. L.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 2. P. 446.
8. *Kobayashi T., Ohtani H., Kurokawa K.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 4, 5. P. 356.



Академия наук УССР
Институт физико-органической химии и углехимии
Донецк



Поступила в редакцию
29.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ*

УДК 541.183.123 : 536.629

© 1991 г.

*Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Амелин А. Н., Загородний А. А.*

# МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ТИРОЗИН — АНИОНИТ АВ-17

Показано, что высокая избирательность сорбции двухзарядного аниона тирозина ($T^{2-}$) ОН-анионитами АВ-17-8 и АВ-17-2П обусловлена сочетанием ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий в системах. Установлено, что с ростом заполнения ионитов анионами $T^{2-}$ происходит образование ассоциатов между ионами аминокислоты и молекулами воды в фазе сорбента.

Исследование закономерностей сорбции аминокислот и пептидов на катионообменниках [1—3] позволило установить, что в фазе сорбента наряду с кулоновскими силами имеют место дополнительные межмолекулярные взаимодействия. Следует отметить, что большинство работ этого направления посвящено сорбции моноаминокарбоновых кислот, что позволило проследить влияние энтальпийного ($\Delta H$) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов на избирательность поглощения. Однако малоизученными в количественном отношении до настоящего времени остаются взаимодействия многозарядных ионов аминокислот с ионитами. Поэтому целью работы явилось изучение особенностей сорбционного взаимодействия тирозина с анионитами АВ-17-8 и АВ-17-2П в ОН-форме (гелевая и макропористая структура соответственно).

## Экспериментальная часть

Известно, что тирозин в области pH>10,5 находится в растворе преимущественно в виде двухзарядного аниона $T^{2-}$ [4] в связи с протолизом фенольной группы бокового радикала аминокислоты. Поэтому опыты проводили с растворами тирозина, имеющими pH=11,5. Содержание аминокислоты в растворах контролировали спектрофотометрическим методом при $\lambda$=276 нм [5], количество воды в ионите определяли методом термического анализа [6], а коэффициент относительного набухания $f=V_{T^{2-}}/V_{OH^-}$ — по методике [7]. В качестве оценочных критериев взаимодействий, происходящих в анионитах, использованы величины $\Delta H$ и $T\Delta S$ сорбционного процесса, а также энергия ($E_H$) водородных связей аквакомплексов в системе $T^{2-}$ — сорбент. Определение энтальпии проводили на микрокалориметре МНД-200 [7].

Свободную энергию ($\Delta G$) и энтропийный фактор ($T\Delta S$) рассчитывали по известным соотношениям [2]

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где $K$ – константа обмена $T^{2-}$ на ОН-ионите.

Состояние водной фазы анионитов, насыщенных тирозином, изучали методом ИКС на спектрофотометре «Spekord-IR-75» (ГДР). Для характеристики процесса образования аквакомплексов в ионите использована ИК-область от 4000 до 2000 $см^{-1}$. Разделение слившихся и совмещенных полос поглощения в ИК-спектрах осуществляли на ЭВМ по программе УОПС [8].

## Обсуждение результатов

Из литературных данных [1—3, 5] известно, что замена неорганических противоионов в сильнокислотных и сильноосновных сорбентах на ионы аминокислот сопровождается изменением объема гранул. Это связано с гидратационными параметрами системы «органический противоион — активная группа». Одним из информативных методов, позволяющих характеризовать изменения в гидратации активных групп и противоионов, является метод ИК-спектроскопии. Первым этапом работы явилось изучение состояния водной фазы анионитов АВ-17 гелевой и макропористой структур, насыщенных двухзарядным анионом тирозина (табл. 1, 2). Отнесение максимумов образующихся водородных связей в фазе анионитов проведено на основе литературных данных [5, 9, 10].

*Таблица 1*

**Образование водородных связей в системе анионит АВ-17-2П – двухзарядный ион тирозина**

| $R_{A...B}$, Å | Система | ν, $см^{-1}$ | | | $E_H$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Расчет * | Опыт | УПОС | |
| 2,83 | HO–H...$OH_2$ у ионной пары $\gtrless N^+...^-OAr$ | 3542 | 3570 | 3550 | 8,9 |
| 2,80 | HO–H...$OH_2$ у ионной пары $\gtrless N^+...^-OOC$ | 3523 | 3485 | 3505 | 12,1 |
| 2,79 | HO–H...$OH_2$ | 3453 | – | 3451 | 16,2 |
| 2,78 | HO–H...$\overline{O}OC$ | 3409 | 3410 | 3400 | 19,5 |
| 2,92 | NH...$OH_2$ | 3392 | | | |
| 2,84 | HO–H...NH | 3346 | 3368 | 3324 | 25,0 |
| 2,74 | HO–H...$\overline{O}Ar$ | 3232 | 3240 | 3237 | 31,1 |
| 2,61 | HO–H...$\overline{O}$–Ar в кристаллогидратах | 2636 | 2660 | 2618 | 68,6 |
| 2,59 | HO–H...O=C–O в кристаллогидратах | 2565 | 2572 | 2587 | 77,4 |
| 2,54 | HO–H...$\overline{O}$–C=O в кристаллогидратах | 2346 | 2380 | 2316 | 96,7 |

* Расчет частоты валентного колебания проведен для систем: [O — H...O] по $\Delta\nu = 4{,}43 \cdot 10^3$ $(2{,}84 - R_{O...O})$, $\nu_0 = 3675$ $см^{-1}$; [N — H...O] по $\Delta\nu = 0{,}548 \cdot 10^3$ $(3{,}21 - R_{N...O})$, $\nu_0 = 3550$ $см^{-1}$; для остальных систем по [10, 11].

*Таблица 2*

**Образование водородных связей в системе анионит АВ-17-8 – двухзарядный ион тирозина**

| ν, см$^{-1}$ (УПОС) | $E_H$, кДж/моль | Отнесение |
|---|---|---|
| 3647 | 2,0 | HO–H...$OH_2$ (у ионной пары $\diagdown N^+–O—Ar$) |
| 3595 | 5,7 | OH слабо ассоциированных молекул воды |
| 3540 | 9,6 | HO–H...$OH_2$ (у ионной пары $\diagdown N^+...^-OOC$) |
| 3488 | 18,3 | HO–H...$OH_2$ (гидратная оболочка гидрофобной матрицы) |
| 3434 | 17,2 | HO–H...$OH_2$ (гидратная оболочка противоионов) |
| 3407 | 19,1 | HO–H...$^-OOC$ |
| 3391 | 11,7 | NH...$OH_2$ |
| 3348 | 14,9 | HO–H...NH |
| 3248 | 30,4 | HO–H...$^-O–Ar$ |
| 2716 | 68,3 | HO–H...$^-O–Ar$ в кристаллогидратах |
| 2603 | 69,8 | HO–H...O=C–$O^-$ в кристаллогидратах |
| 2536 | 81,1 | HO–H...O=C–$O^-$ в кристаллогидратах |
| 2471 | 85,7 | HO–H...$^-O–C$=O в кристаллогидратах |
| 2410 | 90,1 | HO–H...$^-O–C$=O в кристаллогидратах |
| 2344 | 94,8 | HO–H...$^-O–C$=O в кристаллогидратах |

Корректность расположения полос поглощения контролировалась путем предварительного расчета частоты колебаний водородных связей по величине расстояния $R_{A...B}$ [10, 11] между донором и акцептором протона участвующих в образовании водородной связи.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что экспериментальные и расчетные данные (по величинам $R_{A...B}$ и по программе УПОС) коррелируют между собой. Обращает внимание, что насыщение ионитов двухзарядным анионом тирозина сопровождается образованием гидратных комплексов. Их число для гелевого сорбента больше, чем для макропористого. По сдвигу частоты колебаний ОН-группы, ассоциированной водородными связями воды, рассчитаны энергия Н-связи гидратных комплексов в фазе анионитов (табл. 1, 2) [5, 6, 10, 11]. Из полученных результатов следует, что введение аминокислоты в сорбент сопровождается перестройкой гидратных структур. Наряду с дополнительной дестабилизацией растворителя у активных групп сорбента (полосы поглощения 3647–3434 см$^{-1}$) наблюдается образование прочных гидратных комплексов воды с карбоксильной и фенольной группами (2716–2344 см$^{-1}$). При этом способ упаковки ионов аминокислоты, согласно [11], должен представлять трехмерный каркас водородных связей, включающих функциональные группы анионита, активные группы сорбента и воду. Один из возможных вариантов образования гидратных комплексов, основанный на данных табл. 1, 2, представлен на рис. 1.

Изложенные результаты свидетельствуют о полифункциональных взаимодействиях в системе (ион-ионные, ион-дипольные взаимодействия).

Для выяснения энергетических характеристик поглощения аминокислоты анионитами были изучены термодинамические параметры сорбционного процесса (табл. 3). Энтальпия сорбционного процесса при обра-

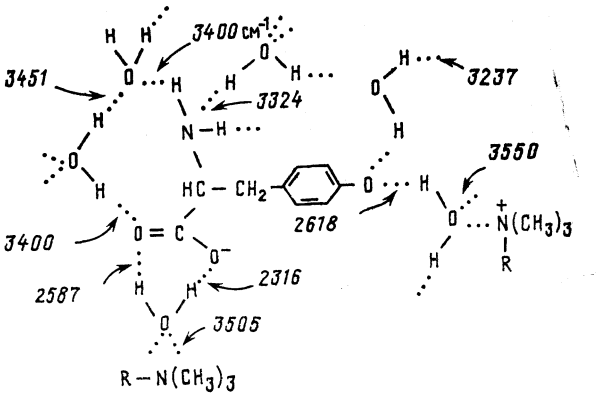



Рис. 1. Схема образования гидратных комплексов в фазе анионита АВ-17-2П, насыщенного ионами $T^{2-}$

зовании гидратных комплексов в фазе ионита может определяться следующими энергетическими эффектами: перестройкой гидратной структуры за счет образования ассоциатов «$T^{2-}$ — вода», образованием новых химических связей при ион-дипольном взаимодействии, энергетическими затратами системы на дегидратацию ионита и сопутствующих ей конформационных изменений матрицы.

Уменьшение значения $\Delta H$ по абсолютной величине с увеличением степени заполнения анионита ионами $T^{2-}$ (рис. 2) объясняется увеличением энергетических затрат системы на дегидратацию сорбента, что подтверждается данными по определению коэффициента относительного набухания (табл. 3). Меньшее тепловыделение при сорбции $T^{2-}$ на гелевом аниоците АВ-17 можно объяснить более высокими энергетическими затратами системы, на перестройку гидратной структуры ассоциатов в фазе ионита АВ-17-8. Изменение структуры полимера также приводит к возникновению дополнительных микросостояний в системе $T^{2-}$ — АВ-17-2П, что сказывается на избирательности сорбции анионита (табл. 3).

*Таблица 3*

**Параметры взаимодействия $T^{2-}$ с анионитами ($c'$, $c''$ — концентрация в растворе и количество сорбированных ионов $T^{2-}$)**

| $c'$, г/л | $c'' \cdot 10^{-2}$, мг-экв/г | $-\Delta H \cdot 10^{-2}$ | $-\Delta G$ | $T\Delta S$ | $f$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | кДж/мг-экв | | | |
| | | АВ-17-2П | | | |
| 0,01 | 0,38 | 25,0 | 2,68 | 2,43 | 0,99 |
| 0,25 | 7,10 | 18,1 | 3,25 | 3,07 | 0,91 |
| 1,00 | 29,01 | 1,2 | 4,70 | 4,69 | 0,95 |
| | | АВ-17-8 | | | |
| 0,01 | 0,13 | 20,0 | 0,86 | 0,66 | 0,97 |
| 0,05 | 0,67 | 3,5 | 1,43 | 1,40 | 0,96 |
| 0,10 | 1,24 | 0,3 | 1,59 | 1,59 | 0,93 |
| 1,00 | 8,10 | 0,1 | 2,6 | 2,6 | 0,82 |

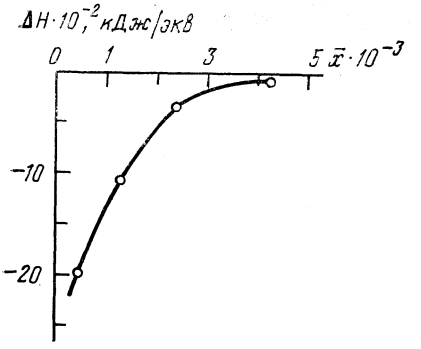



Рис. 2

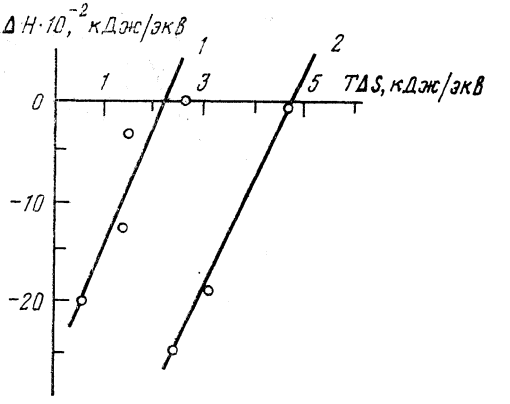



Рис. 3

**Рис. 2.** Зависимость энергетического эффекта сорбции $T^{2-}$ ионитом АВ-17-8 от степени заполнения

**Рис. 3.** Компенсационный эффект при сорбции $T^{2-}$ на анионитах АВ-17-8 (*1*) и АВ-17-2П (*2*)

Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют о значительном энтропийном вкладе в процесс сорбции аминокислоты. Увеличение степени заполнения ионита вызывает рост энтропийного фактора. Вероятно, это следует отнести за счет возрастающей роли сорбат-сорбатных взаимодействий с увеличением количества сорбированного тирозина и образования дополнительного числа ассоциатов «$T^{2-}$ — вода». Существование взаимной компенсации при изменении термодинамических функций сорбции в исследуемом интервале концентраций аминокислоты (рис. 3) свидетельствует об образовании изоструктурных сорбат-сорбатных комплексов с участием воды.

Таким образом, полученные данные позволяют установить взаимосвязь избирательности сорбции с термодинамическими свойствами системы. Избирательность сорбции увеличивается с увеличением мольной доли $T^{2-}$ в фазе анионита (табл. 3), что обусловлено сочетанием ионионного и ион-дипольного взаимодействий в анионитах.

**Список литературы**

1. *Либинсон Г. С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.
2. *Самсонов Г. В., Меленевский А. Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 223 с.
3. *Савицкая Е. И., Яхонтова Л. Ф., Ныс Н. С.* // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 229–248.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 55–57.
5. *Селеменев В. Ф., Строителева Н. В., Загородний А. А. и др.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 1983. № 5. С. 39.
6. *Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Углянская В. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2269.
7. *Гаджиев С. Н., Лейкин Ю. А. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2848.
8. *Майоров В. Д., Кирилова А. П. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3212.
9. *Селеменев В. Ф., Чикин Г. А., Углянская В. А. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1988. Вып. 20. С. 98–107.
10. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. 458 с.
11. *Гурская Г. В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
27.II.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 532.612

© 1991 г.

*Абрамзон А. А., Григорьев С. Н., Макагонова Н. Н.*

# ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Изотермы поверхностного натяжения бинарных смесей органических жидкостей классифицированы на три основных типа: первый отвечает идеальным растворам; второй – неидеальным растворам, в которых молекулы компонентов взаимодействуют между собой посредством ван-дер-ваальсовых сил; третий – растворам, в которых имеют место химические взаимодействия компонентов или образуются связи типа водородных. Установлено, что изотермы первого типа описываются линейным уравнением аддитивности, второго – уравнением Гиббса (в форме, предложенной Гугенгеймом), Ленгмюра и состояния ($\pi s = nRT$); сочетание уравнения Гиббса и условия сохранения $\Sigma\Gamma_i/\Gamma_{mi} = 1$ позволяет получить расчетные уравнения для адсорбции обоих компонентов в любых концентрационных пределах. Показано, что данные уравнения описывают поведение и растворов коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), позволяя получить изменения концентрации в поверхностном слое как ПАВ, так и растворителя. Правильность уравнений подтверждена совпадением полученных с их помощью значений предельной адсорбции с рассчитанной из размеров молекул.

В литературе приводится ряд уравнений для определения поверхностного натяжения смесей органических жидкостей [1, 2], однако, в них нет системы, нет связи структура жидкости — свойство, а также не показана возможность расчетов с их помощью, как для растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3]. Отсутствует и классификация изотерм поверхностного натяжения с объяснением причин и количественным описанием.

На рис. 1 приведены типичные виды изотерм поверхностного натяжения. Случаи *а* и *б* отвечают системам, компоненты которых взаимодействуют между собой под влиянием ван-дер-ваальсовых сил, а случаи *в*, *г* и *д* — системам со слабыми химическими связями (типа водородных или комплексных связей). Случай *а* наиболее простой. Он отвечает системам, в которых оба вещества имеют одинаковое силовое поле, т. е. у обоих веществ энергия взаимодействия на единицу поверхности одинакова. Такие вещества образуют идеальные растворы (например, смеси парафинового углеводорода с парафиновым или ароматического с ароматическим). Так как на единицу поверхности молекулы сила взаимодействия одинакова, то поверхностный слой не обогащается ни одним из компонентов и поверхностное натяжение аддитивно по числу молей вещества в растворе. Зависимость описывается тривиальной формулой аддитивности:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2 \approx \sigma_2 + (\sigma_1 - \sigma_2) N_1, \qquad (1)$$

где $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_{12}$ — поверхностные натяжения индивидуальных жидкостей и

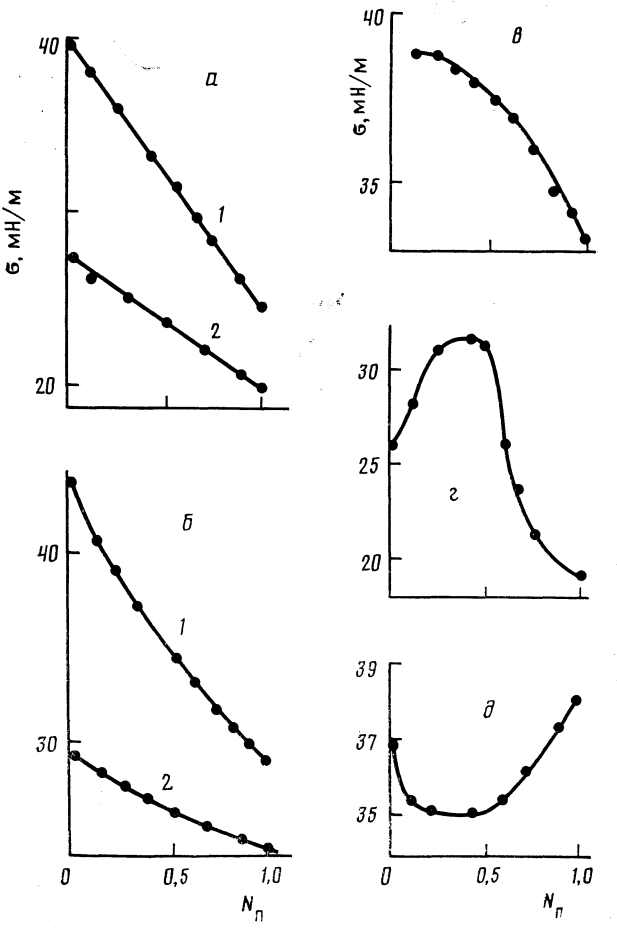



**Рис. 1.** Изотермы поверхностного натяжения бинарных смесей органических жидкостей: *а* – идеальный раствор (*1* – дифенилацетилен – бензол, *2* – гептан – гексадекан); *б* – реальный раствор (*1* – бензол – нитробензол, *2* – циклогексан – *о*-ксилол); *в* – компоненты системы образуют водородную связь (трихлоруксусная кислота – диоксан); *г* – компоненты системы образуют соль (пропионовая кислота – диэтиламин); *д* – компоненты системы образуют комплексное соединение (фенол – анилин)

их смесей; $N_1$ и $N_2$ — мольные доли первого и второго компонентов в объеме фазы. Случай *а* прогнозируем, так как в [3] приведены силовые поля многих групп органических соединений. Зависимость же отражается прямой, соединяющей $\sigma_1$ и $\sigma_2$. Таким образом, можно определить, какие системы будут отвечать этому случаю и каким уравнением они описываются.

Случай *б* — наиболее распространенный для систем, компоненты которых взаимодействуют между собой посредством ван-дер-ваальсовых сил, но отклоняющихся от идеальных растворов. Зависимости $\sigma$—$N$ имеют типичный вид для изотерм поверхностного натяжения водных растворов ПАВ. В полулогарифмических координатах изотермы состоят из двух участков — криволинейного и прямолинейного (так же как и в случае ПАВ). Следовательно, поверхностный слой обогащается до определенного предела компонентом, имеющим более низкое поверхностное натя-

жение. Применим к этим системам уравнение Гиббса в форме, выведенной Гугенгеймом [4] для двухкомпонентных систем:

$$-d\sigma=(\Gamma_{\text{п}}-\Gamma_{\text{р}}n_{\text{п}}/n_{\text{р}})RTd\ln N_{\text{п}}, \qquad (2)$$

где $\Gamma_{\text{п}}$ и $\Gamma_{\text{р}}$ — концентрации компонентов на поверхности (индекс «п» относится к компоненту, имеющему низшее поверхностное натяжение, а индекс «р» — к компоненту с более высоким поверхностным натяжением; первый компонент поверхностно-активен по отношению ко второму и к системе), $n_{\text{п}}$ и $n_{\text{р}}$ — число молей каждого из компонентов в объеме фазы. Естественно, что $n_{\text{п}}/n_{\text{р}}=N_{\text{п}}/N_{\text{р}}$. Выражение в скобках уравнения (2) мы можем обозначить как

$$\Gamma_{\text{э}}=\Gamma_{\text{п}}-\Gamma_{\text{р}}N_{\text{п}}/N_{\text{р}}. \qquad (3)$$

Тогда уравнение (2) принимает следующий вид:

$$\Gamma_{\text{э}}=-\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln N_{\text{п}}}. \qquad (4)$$

Построив касательные к изотерме поверхностного натяжения, легко определить по известной методике значения $\Gamma_{\text{э}}$. Данное построение исходит из концепции монослойной адсорбции (эта гипотеза подтверждается приведенными в таблице экспериментальными данными). В табл. 1, 2 приведены значения $\Gamma_{\text{э}}$ ряда систем. Зависимости $\Gamma_{\text{э}}$ от $N_{\text{п}}$ спрямляются в координатах $1/\Gamma_{\text{э}}-1/N_{\text{п}}$. Следовательно, они описываются уравнением Ленгмюра

$$\Gamma_{\text{э}}=\Gamma_m N_{\text{п}}/(N_{\text{п}}+\alpha). \qquad (5)$$

Связь между неизвестными $\Gamma_{\text{п}}$ и $\Gamma_{\text{р}}$ должно давать уравнение сохранения

$$\Gamma_{\text{п}}/\Gamma_{m\text{п}}+\Gamma_{\text{р}}/\Gamma_{m\text{р}}=1 \qquad (6)$$

(это условие тривиально и в проверке не нуждается), где $\Gamma_{m\text{п}}$ и $\Gamma_{m\text{р}}$ — максимальные значения числа молекул компонентов п и р на единице поверхности, которые обратно пропорциональны площади поверхности монослоя моля данного компонента $\Gamma_m=1/s_m$. Значение $s_m$ можно рассчитать по формуле (9) (см. ниже). Следует отметить, что уравнения (5) и (6) также основаны на концепции монослойной адсорбции.

Решая совместно уравнения (3) и (6), получаем

$$\Gamma_{\text{п}}=\frac{\Gamma_{\text{э}}+\Gamma_{m\text{р}}N_{\text{п}}/N_{\text{р}}}{1+(\Gamma_{m\text{р}}/\Gamma_{m\text{п}})(N_{\text{п}}/N_{\text{р}})} \qquad (7)$$

и

$$\Gamma_{\text{р}}=\frac{\Gamma_{m\text{п}}-\Gamma_{\text{э}}}{\Gamma_{m\text{п}}/\Gamma_{m\text{р}}+N_{\text{п}}/N_{\text{р}}}. \qquad (8)$$

Рассчитанные по этим уравнениям $\Gamma_{\text{п}}$ и $\Gamma_{\text{р}}$ приведены в табл. 1, из данных которой видно, что поверхностная концентрация компонента, имеющего меньшее поверхностное натяжение, растет с повышением его содержания в системе, а компонента, имеющего большее поверхностное натяжение (назовем его растворителем), понижается. Однако при этом суммарная концентрация $\Gamma_{\text{п}}+\Gamma_{\text{р}}$ изменяется слабо.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции в координатах $1/\Gamma_{\text{э}}-1/N_{\text{п}}$, на основании которых определены значения $\Gamma_{m\text{п}}$ (см. табл. 2). Значения $\Gamma_m$ могут быть также получены из площади поперечного сечения моле-

*Таблица 1*

**Значения адсорбции компонентов бинарных систем ($\Gamma_i \cdot 10^6$, моль/м²)**

| $N_п$ | $\Gamma_э$ (4) | $\Gamma_п$ (7) | $\Gamma_р$ (8) | $\Gamma_п + \Gamma_р$ |
|---|---|---|---|---|
| | | ацетон – хлороформ (1) | | |
| 0,15 | 0,31 | 1,2 | 5,2 | 6,4 |
| 0,20 | 0,38 | 1,6 | 4,9 | 6,5 |
| 0,30 | 0,57 | 2,4 | 4,1 | 6,5 |
| 0,40 | 0,62 | 3,0 | 3,5 | 6,5 |
| 0,50 | 1,03 | 3,8 | 2,8 | 6,6 |
| | | этоксиэтан – хлороформ (2) | | |
| 0,20 | 0,92 | 1,9 | 4,1 | 6,0 |
| 0,30 | 1,34 | 2,7 | 3,2 | 5,9 |
| 0,40 | 1,74 | 3,3 | 2,4 | 5,7 |
| 0,50 | 1,90 | 3,8 | 1,9 | 5,7 |
| 0,55 | 2,12 | 4,0 | 1,6 | 5,6 |
| 0,60 | 2,70 | 4,4 | 1,1 | 5,5 |
| | | метанол – 2-аминоэтанол (3) | | |
| 0,10 | 1,40 | 2,1 | 6,2 | 8,3 |
| 0,20 | 2,60 | 3,8 | 4,8 | 8,6 |
| 0,40 | 3,90 | 6,0 | 3,1 | 9,1 |
| 0,60 | 5,20 | 7,6 | 1,9 | 9,5 |
| 0,70 | 7,50 | 9,0 | 0,8 | 9,8 |
| | | гексановая кислота – нитрометан (4) | | |
| 0,01 | 0,27 | 0,35 | 7,6 | 8,0 |
| 0,02 | 0,56 | 0,70 | 7,1 | 7,8 |
| 0,03 | 0,71 | 0,92 | 6,6 | 7,5 |
| 0,04 | 0,84 | 1,11 | 6,3 | 7,4 |
| 0,05 | 1,01 | 1,30 | 5,9 | 7,2 |
| | | валериановая кислота – нитрометан (5) | | |
| 0,01 | 0,10 | 0,26 | 7,8 | 8,1 |
| 0,02 | 0,35 | 0,50 | 7,5 | 8,0 |
| 0,03 | 0,52 | 0,74 | 7,1 | 7,8 |
| 0,04 | 0,76 | 0,99 | 6,7 | 7,7 |
| 0,05 | 0,89 | 1,23 | 6,3 | 7,5 |
| 0,06 | 1,02 | 1,41 | 6,0 | 7,4 |
| | | масляная кислота – нитрометан (6) | | |
| 0,025 | 0,38 | 0,57 | 7,5 | 8,1 |
| 0,040 | 0,59 | 0,88 | 7,0 | 7,9 |
| 0,050 | 0,69 | 1,05 | 6,8 | 7,8 |
| 0,075 | 0,83 | 1,34 | 6,4 | 7,7 |
| 0,100 | 1,03 | 1,67 | 5,9 | 7,6 |
| | | уксусная кислота – нитрометан (7) | | |
| 0,05 | 0,25 | 0,65 | 7,7 | 8,4 |
| 0,10 | 0,50 | 1,32 | 7,0 | 8,3 |
| 0,20 | 0,89 | 2,35 | 5,9 | 8,3 |
| 0,30 | 1,12 | 3,24 | 5,0 | 8,2 |
| 0,40 | 1,85 | 4,37 | 3,8 | 8,2 |

*Таблица 1* (окончание)

| $N_п$ | $Г_э$ (4) | $Г_п$ (7) | $Г_р$ (8) | $Г_п + Г_р$ |
|---|---|---|---|---|
| | | циклогексан – *о*-ксилол (8) | | |
| 0,126 | 0,37 | 1,0 | 4,0 | 5,0 |
| 0,200 | 0,58 | 1,5 | 3,6 | 5,1 |
| 0,316 | 0,76 | 2,2 | 2,9 | 5,3 |
| 0,400 | 0,88 | 2,7 | 2,5 | 5,2 |
| 0,500 | 1,00 | 3,3 | 2,0 | 5,3 |
| | | бензол – нитробензол (9) | | |
| 0,126 | 0,84 | 1,4 | 3,9 | 5,3 |
| 0,200 | 1,20 | 1,8 | 3,4 | 5,2 |
| 0,316 | 1,60 | 2,9 | 2,6 | 5,5 |
| 0,400 | 2,00 | 3,5 | 2,1 | 5,6 |
| 0,500 | 2,77 | 4,2 | 1,5 | 5,7 |
| | | оксиэтилированный нонилфенол – вода (10) | | |
| 1,6 | 0,98 | 0,98 | 10,3 | 11,3 |
| 5,0 | 1,60 | 1,60 | 5,8 | 7,4 |
| 11,7 | 1,70 | 1,70 | 4,7 | 6,4 |
| 16,4 | 1,80 | 1,80 | 4,3 | 6,1 |
| 21,6 | 2,00 | 2,00 | 3,2 | 5,2 |

*Примечание.* Для системы 10 приведены значения $N_п \cdot 10^9$.

*Таблица 2*

**Значения $\sigma_i$ (мН/м) и $Г_{ij}$ (моль/м$^2$) для систем 1–10 (см. табл. 1)**

| Система | $\sigma_п$ | $\sigma_п$ | $Г_{mр}$ (9) | $Г_{mп}$ (9) | $Г_{mп}$ (рис. 2) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 23,3 | 27,2 | 6,4 | 6,8 | 6,7 |
| 2 | 17,5 | 27,6 | 6,4 | 5,3 | 5,3 |
| 3 | 24,2 | 51,4 | 7,8 | 10,1 | 10,0 |
| 4 | 27,0 | 35,7 | 8,3 | 4,7 | 4,8 |
| 5 | 27,2 | 35,7 | 8,3 | 5,2 | 5,3 |
| 6 | 26,5 | 35,7 | 8,3 | 5,6 | 5,8 |
| 7 | 27,6 | 35,7 | 8,3 | 8,0 | 8,3 |
| 8 | 25,3 | 30,1 | 4,8 | 5,3 | 5,0 |
| 9 | 28,9 | 43,9 | 5,4 | 5,9 | 5,9 |
| 10 | – | 72,5 | 17,2 | 2,0 | 2,1 |

кулы при отсутствии ориентации молекул на поверхности раздела фаз или для молекул, близких по форме к шару:

$$s_m = (M/\rho)^{2/3} N_A^{1/3} = 1/Г_m, \qquad (9)$$

где $M$ – молекулярная масса, $\rho$ – плотность жидкости, $N_A$ – число Авогадро.

В табл. 2 указаны результаты расчета по формуле (9) величин $Г_{mп}$ и $Г_{mр}$. Из нее следует, что значения $Г_{mп}$, полученные из изотерм поверхностного натяжения, совпадают в пределах ошибки опыта с определенными по плотности жидкости. Это, очевидно, свидетельствует о корректности проведенных расчетов, а также о правильности методик.

Из данных табл. 1, 2 (системы 1, 2, 7, 8, 9) также видно, что в слу-

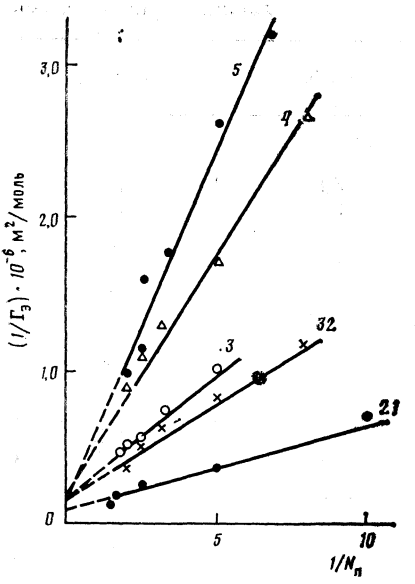



Рис. 2

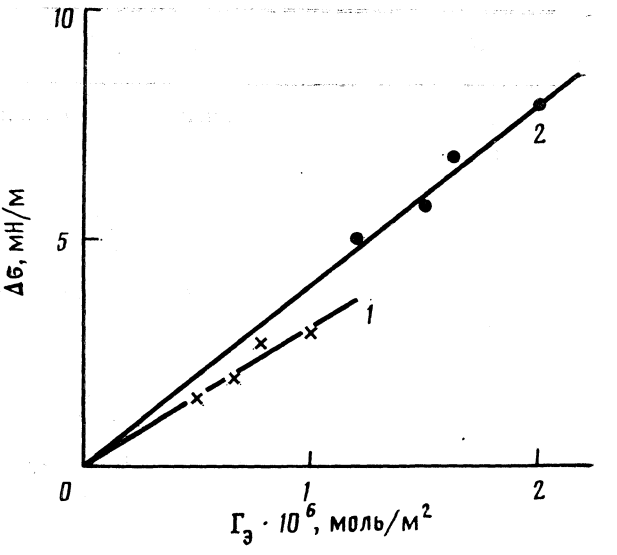



Рис. 3

Рис. 2. Изотермы адсорбции в координатах $1/\Gamma_э - 1/N_п$ для смесей: *1* – метанол – 2аминоэтанол, *2* – бензол – нитробензол, *3* – этоксиэтан – хлороформ, *4* – циклогексан – *о*-ксилол, *5* – ацетон – хлороформ

Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах $\Delta\sigma - \Gamma_э$ для смесей: *1* – циклогексан – *о*-ксилол ($n'=1{,}3$), *2* – бензол – нитробензол ($n'=1{,}6$)

чае, когда значения $\Gamma_{mп}$ и $\Gamma_{mр}$ близки, то равна им и сумма $\Gamma_п+\Gamma_р$. При значительном различии величин $\Gamma_п$ и $\Gamma_р$ (системы 3–6) сумма $\Gamma_п+\Gamma_р$ лежит между величинами $\Gamma_{mр}$ и $\Gamma_{mп}$, причем ближе к $\Gamma_m$, имеющий большее значение.

Кроме значений $\Gamma_m$ проверкой правильности является соответствие уравнению состояния

$$\pi s = n'RT \text{ или } \Delta\sigma = \Gamma RTn' = {}^3/_2\Gamma RT. \qquad (10)$$

На рис. 3 представлены изотермы в координатах $\Delta\sigma - \Gamma_э$, по которым определен коэффициент $n'$, учитывающий число степеней свободы. Данные изотермы были получены следующим образом. По изотерме поверхностного натяжения ($\sigma - c$) определяли обычным методом значение $\Gamma$ для определенной концентрации и соответствующее этой концентрации понижение поверхностного натяжения $\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$. Ранее было показано [3, 5], что коэффициент $n'$ во всех случаях для растворимых ПАВ равен $^3/_2$, что, очевидно, соответствует трем степеням свободы молекул ПАВ, растворимых в объемной фазе (две степени свободы – движение по поверхности и одна – в объем фазы). На основе экспериментальных данных был рассчитан коэффициент $n'$. Так, для системы циклогексан – *о*-ксилол $n'=1{,}3$, а для системы бензол – нитробензол $n'=1{,}6$. Как видно, соответствие уравнению состояния вполне удовлетворительное, так как разброс от $^3/_2$ обычно составляет $\pm 20\%$ [5].

Для сравнения в табл. 1 приведены результаты расчета $\Gamma_п$ и $\Gamma_р$ по формулам (7) и (8) типичного поверхностно-активного вещества –

оксиэтилированного нонилфенола $C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_9OH$ в водном растворе. В этом случае при всех концентрациях ПАВ $\Gamma_п=\Gamma_э$, а значение $\Gamma_р$ воды с увеличением концентрации ПАВ понижается. Следовательно, в случае ПАВ величина $\Gamma_э$ — не избыток, а концентрация ПАВ на поверхности, что является давно известным фактом. Это указывает на правильность приведенной расчетной методики и ее общность.

Системы, в которых имеет место образование комплексных соединений или водородных связей (см. рис. 1, *в*, *г*, *д*), не поддаются такому простому расчету по уравнению Гиббса — Гугенгейма для бинарных смесей, так как в результате взаимодействия в системе получаются новые компоненты. В таких системах устанавливается равновесие между сложным комплексом образовавшихся веществ.

## Список литературы


1. *Bikerman J. J.* Physical Surfaces. N. Y.: Acad. Press, 1970. 476 p.
2. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
3. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. *Адам Н. К.* Физика и химия поверхностей. М.: ГИТТЛ, 1947. 552 с.
5. *Абрамзон А. А., Кучерова Н. Л.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 9. С. 2038.



Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета



Поступила в редакцию
5.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.183

© 1991 г.

*Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.*

# ФРОНТАЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ УЧЕТЕ ЛИМИТИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ПРОДОЛЬНОГО КВАЗИДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА

Получено приближенное аналитическое решение в виде аппроксимирующей функции задачи фронтальной неравновесной динамики сорбции одного вещества при смешанно-диффузионной кинетике с учетом продольных эффектов для статики, моделируемой ленгмюровской изотермой. Показано, что аппроксимирующая функция описывает межфазное соотношение концентраций сорбируемого вещества в зоне стационарного фронта, на основании чего выведено уравнение колоночного распределения вещества. Решение использовано для интерпретации экспериментальных данных по динамике обмена разнозарядных ионов, когда закон действующих масс может быть выражен в виде ленгмюроподобной изотермы. Показано, что в зависимости от концентрации вещества в зоне фронта, а также от дисперсности ионита и скорости потока лимитирующая стадия межфазного массообмена может существенно изменяться, что в случае продольной квазидиффузии приводит к нарушению линейного межфазного соотношения концентраций в зоне фронта (соотношения Зельдовича).

В работе [1] мы предложили вариант феноменологического уравнения кинетики, моделирующего межфазный массообмен в смешанно-диффузионной кинетической области. Опираясь на известные критерии [2—4], мы применили эту модель для интерпретации экспериментальных результатов по динамике ионообмена, считая возможным в рамках проводимого эксперимента пренебречь влиянием на лимитирующую стадию продольной квазидиффузии и рассматривая случай соизмеримого вклада внешне- и внутридиффузионного механизмов межфазного массообмена в зоне концентрационного фронта.

Как и в работе [5], мы обнаружили, что во многих случаях ширина экспериментальных фронтов значительно больше, чем рассчитанная в предположении о том, что лимитирующая стадия межфазного массообмена обусловлена только внешней или только внутренней диффузией. В ряде предельных случаев в соответствии с величинами известных критериев [2—4] в пределах ошибок опыта теоретическая ширина фронта совпадала с экспериментальной — в этих случаях и форма фронтов практически соответствовала чистым теоретическим формам внутри- или внешнедиффузионного типа.

В большинстве случаев экспериментальная форма выходной кривой помимо несовпадения ширины не описывалась уравнением стационарного фронта какого-либо «чистого» типа, а носила более сложный характер, особенно при увеличении сродства иона к обменнику, что соответствует росту крутизны изотермы сорбции.

Как следует из теоретической части [1], наш подход отличается от обработки данных, предложенной в работах [5, 6] и многих других, где использована концепция аддитивности обратных величин кинетических и динамических коэффициентов, постулированная в [7, 8]. Здесь, на наш взгляд, не учитывается то, что математическое выражение градиентов концентраций, которое после интегрирования и получения уравнения стационарного фронта и определяет форму колоночной кривой, будет различным в уравнениях внешней и внутренней диффузии. Таким образом, каждый кинетический коэффициент должен оставаться при своем уравнении движущих сил диффузии, а влияние продольных эффектов должно быть доказано экспериментально, например рассмотренным ниже способом или каким-нибудь другим [9], либо оценено по величине упоминавшихся критериев [2–4].

В данной работе мы обобщим нашу модель на случай совместной кинетики с учетом продольных эффектов и изменения лимитирующей стадии массообмена в стационарном фронте в зависимости от концентрации сорбируемого вещества.

Постановка задачи осуществляется для квазигомогенной пористой среды в традиционном виде уравнений динамики (материального баланса) [10]

$$\partial n/\partial t+\partial N/\partial t+u\partial n/\partial x=D^*\partial^2 n/\partial x^2, \qquad (1)$$

где $n$ и $N$ – линейные концентрации в жидкой и твердой фазах, $D^*$ – квазидиффузионный коэффициент продольного массопереноса, и модельного уравнения смешанно-диффузионной кинетики [1]:

$$\frac{\partial N}{\partial t}=\frac{\beta_g(N_p-N)\,\beta_f(n-n_p)}{K_1\beta_g(N_p-N)+K_2\beta_f(n-n_p)}, \qquad (2)$$

где $\beta_f$ и $\beta_g$ – феноменологические коэффициенты межфазного массообмена «пленочного» и «гелевого» типов; $N_p$, $n_p$ – равновесные концентрации; $K_i$ – эмпирические коэффициенты, учитывающие, что в среднем по отдельному слою квазигомогенной пористой среды в общем потоке жидкой фазы время установления равновесия меньше простой суммы времен протекания каждой стадии для некоторой частицы сорбируемого вещества. Величины $K_i$ определяются экспериментально при анализе выходной кривой и, как показано в [1], с точностью до ошибок эксперимента могут быть заменены одной константой $K$. При этом проявление продольных эффектов, если они играют роль лимитирующего фактора, заключается в соответствующей деформации фронта и дополнительном размытии его.

Вводя безразмерные концентрации $\varphi=n/n_0$, $\vartheta=N/N_0$ и рассматривая, как и в [1], квазистационарную стадию фронтальной хроматографии [11], можно получить систему уравнений

$$\frac{d\varphi}{dz}=\frac{v}{D^*h}(\varphi-\vartheta), \qquad (3)$$

$$\frac{d\vartheta}{dz}=\frac{\beta_g}{vK}\,\frac{(\varphi_p-\varphi)(\vartheta-\vartheta_p)}{\eta(\vartheta-\vartheta_p)+(\varphi_p-\varphi)}, \qquad (4)$$

где $z=x-vt$ – координата, связанная с движущимся со скоростью $v=uh(1+h)^{-1}$ стационарным концентрационным фронтом, $h=n_0/N_0$ – рас-

пределительное отношение, $u$ — средняя скорость потока, $\eta=\beta_g/\beta_f h$ — безразмерный кинетический коэффициент.

Из (3) и (4) получаем уравнение с неразделяющимися переменными

$$\frac{d\varphi}{d\vartheta}=K\frac{\varphi-\vartheta}{G_2'}\frac{(\varphi_p-\varphi)+(\vartheta-\vartheta_p)\eta}{(\varphi_p-\varphi)(\vartheta-\vartheta_p)}, \tag{5}$$

где $G_2'=D^*\beta_g(1+h)^2u^{-2}h^{-1}$, $G_1'=D^*\beta_f(1+h)^2u^{-2}$, $\varphi_p=F(\vartheta)$ и $\vartheta_p=f(\varphi)$ — изотерма сорбции, $\varphi=\psi(\vartheta)$ — межфазное соотношение концентраций в стационарном фронте, находящееся между соотношением Зельдовича $\varphi=\vartheta$ при $G_i'\to 0$ и изотермой $\varphi=F(\vartheta)$ при $G_i'\to\infty$ [10]. При этом $\vartheta$ является независимой переменной.

В работах [12] была предложена феноменологическая модель решения уравнения (5) на примерах изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Никольского в предположении о неизменности лимитирующего влияния со стороны продольного квазидиффузионного массопереноса во всей области стационарного концентрационного фронта, а в [11, 13] эта задача решена отдельно для каждого типа кинетики, причем для предельно выпуклых (прямоугольных изотерм) получено истинное аналитическое решение интегрированием в квадратурах, а на общий случай обобщено путем использования соответствующих аппроксимирующих функций (приближенное аналитическое). Там же на основании анализа частных решений предложено ввести функцию «конкуренции» за лимитирующую стадию в виде $W(\vartheta)=(d\psi/d\vartheta)^{-1/h}$, что предполагает зависимость продольной квазидиффузии от концентрации сорбируемого вещества во фронте при постоянных (в первом приближении) кинетических коэффициентах межфазного массообмена. Тогда уравнение динамики (3) запишем в виде

$$d\varphi/dz=v(D^*hW)^{-1}(\varphi-\vartheta), \tag{6}$$

а в уравнении (5) имеем $G_2=G_{0,2}W(\vartheta)$. В качестве статического уравнения возьмем, как и в [1], изотерму ленгмюровского типа в единичном квадрате

$$\vartheta=p\varphi(1+q\varphi)^{-1},\quad \varphi=\vartheta(p-q\vartheta)^{-1},\quad p-q=1, \tag{7}$$

к которой можно свести уравнение действующих масс Никольского для случая обмена равнозарядных ионов [2], тогда $\vartheta=N/N_\infty$, где $N_\infty$ — обменная емкость ионита.

Искомую траекторию $\psi(\vartheta)$, согласно принципу выбора малопараметрических аппроксимирующих функций (МАФ) [16], представим в виде дробно-рационального выражения

$$\varphi=\psi(\vartheta)=(k_1\vartheta+k_2\vartheta^2)/(1+k_3\vartheta),\quad k_1+k_2=1+k_3, \tag{8}$$

коэффициенты которого находим, выполняя двойной предельный переход в (5) в особых точках $\varphi=\vartheta=0$ и $\varphi=\vartheta=1$, т. е. на концах области существования.

Тогда для определения $k_1$ получаем кубическое уравнение

$$k_1^3-\frac{(1+p\eta)^2+2pG_{0,2}^2}{p^2G_{0,2}^2}k_1^2+\frac{2(1+p\eta)^2+G_{0,2}^2}{p^2G_{0,2}^2}k_1-\frac{(1+p\eta)^2}{p^2G_{0,2}^2}=0, \tag{9}$$

решение которого особых трудностей не представляет, а коэффициент $k_3$ находим из квадратного уравнения

$$k_3^2+a_1k_3+a_2=0, \tag{10}$$

где

$$a_1=[3(p+k_1)-pk_1-5]q^{-1},\quad G_{0,2}=G'_{0,2}K^{-1},$$

$$a_2=[G_{0,2}^2(2-k_1)(2-k_1-p)^2-(p+\eta)^2(1-k_1)^2](G_{0,2}q)^{-2}.$$

Для улучшения аппроксимации в средней области концентраций возьмем значение $\vartheta=\vartheta^*$, где $d\psi/d\vartheta=1$, а также $W(\vartheta)=1$. Это будет при $\vartheta^*=[(1+k_4)^{1/2}-1]k_4^{-1}$, где $k_4$ определяется из уравнения

$$\{k_4^2(G_{0,2}+\eta)-k_4[(1-k_1)-(G_{0,2}+\eta-1)]-2(1-k_1)\}\times$$
$$\times(1-k_1)=[k_4^2G_{0,2}+k_4(1-k_1)(G_{0,2}+\eta-1)-2(1-k_1)^2](1+k_4)^{1/2}, \quad (11)$$

которое хоть и не имеет решения в радикалах, но легко решается приближенными методами. Для изотерм средней и малой крутизны ($p\leqslant 10$) константы $k_3$ и $k_4$ отличаются мало, так что можно обойтись и без такой корректировки, в противном случае этот параметр берется в виде $\bar{k}_3=0{,}5(k_3+k_4)$.

Многочисленные расчеты для конкретных случаев показали, что вариацией параметра $k_3$ можно достичь довольно малого (~5—10%) расхождения правой и левой частей исходного уравнения (сравнение по производным), что в переводе на сравнение по интегральным кривым соответствует точности решения ~1—3% для всех реально существующих на практике условий динамики сорбции.

Подстановка приближенного выражения (7) в исходное уравнение (5) и сравнение правой и левой частей показало вполне удовлетворительную степень аппроксимации в интервале $\vartheta=0{,}03\div 0{,}97$ в самом широком, имеющем реальный практический смысл, диапазоне изменения параметров $G_{0i}$ и $p$. В точках максимального расхождения интегральных кривых для особо неблагоприятных случаев $G_{0i}\gg 1$, $p\gg 1$ при сравнении с точным численным решением достигалось совпадение ~95—97%.

На рис. 1 представлены фазовые траектории в плоскости ($\varphi$, $\vartheta$) для различных статических и динамических начальных условий. Следует отметить, что характерные особенности кривых при различных концентрациях ярко проявляются в случае довольно выпуклых изотерм ($p\geqslant 5$) и $G_{0,i}\geqslant 1$, в противном случае траектории становятся невыразительными: будучи получены экспериментально, не позволяют достоверно произвести идентификацию продольного массопереноса как лимитирующей стадии в зависимости от концентрации сорбируемого вещества во фронте. Такая, близкая к линейной фазовая траектория $\vartheta(\varphi)$ свидетельствует о лимитировании межфазного массообмена кинетическими факторами или соответствует ситуации, при которой эффективный коэффициент неравновесности может быть приближенно выражен в аддитивной форме [6—8].

Имея межфазное соотношение концентраций в виде (8), можно получить два варианта уравнения профиля стационарного фронта в твердой фазе (колоночную кривую) из уравнения динамики (6) и из уравнения кинетики (4). Выполняя ряд преобразований на основе соотношения (4), имеем

$$z=\frac{uhK}{(1+h)\beta_g}\left[\frac{R_1\eta+R_3}{(-\Delta)^{1/2}}\ln\frac{I_1}{I_2}-(R_2\eta-R_4)\ln I_3+\frac{p\eta+1}{a_2}\ln\vartheta\right]+\text{const}, \quad (12)$$

где $K=(1+\eta)^{-1/2}$ при $\eta\leqslant 1$ и $K=\eta^{1/2}(1+\eta)^{-1/2}$ при $\eta>1$ [1],

$$R_1=b_1+a_1k_3/2k_2-k_1p/2a_2,\quad R_2=1/2(k_3/k_2+p/a_2),$$

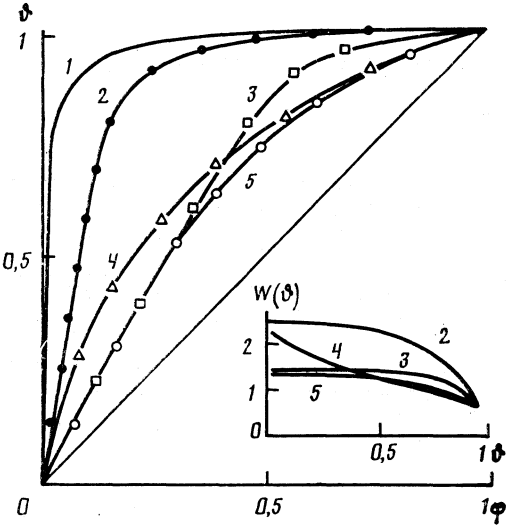



Рис. 1. Теоретический расчет фазовых траекторий $\vartheta(\varphi)$ в зоне стационарного фронта и $W(\vartheta)$ при $p=100$ и различных значениях $G_{0,i}$: *1* – изотерма; *2* – $G_{0,1}=G_{0,2}=10$; *3* – $G_{0,2}=10$, $G_{0,1}=1$; *4* – $G_{0,2}=1$, $G_{0,1}=10$; *5* – $G_{0,1}=G_{0,2}=1$

$$a_1=k_3+k_1q-k_2p, \quad a_2=1-k_1p, \quad b_1=pk_3-q,$$

$$R_3=b_2-a_1/2-a_1/2a_2, \quad R_4={}^1/_2(1-1/a_2), \quad b_2=k_3+k_1q,$$

$$I_{1,2}=2k_2q\vartheta+a_1\mp(-\Delta)^{1/2}, \quad I_3=k_2q\vartheta^2+a_1\vartheta+a_2,$$

$$\Delta=4k_2qa_2-a_1^2<0.$$

На основе уравнения (6) выводить $z(\vartheta)$ менее удобно, так как там в подынтегральном выражении появляется радикал.

Из уравнения (12) находим теоретическую ширину стационарного фронта

$$L_z=\frac{uhK}{(1+h)\beta_2}[I(\vartheta_0)-I(1-\vartheta_0)],$$

где $\vartheta_0$ – минимальная, надежно определяемая концентрация. Тогда, имея экспериментально измеренную длину колоночной кривой, получаем формулы для расчета кинетических констант:

$$\beta_g=\frac{Kuh[I(\vartheta_0)-I(1-\vartheta_0)]}{(1+h)L_{\text{экс}}}, \qquad D^*=\frac{G_{0,2}u^2h}{(1+h)^2\beta_g}, \tag{13}$$

$$\beta_f=\beta_g/\eta h,$$

где функции $G_i$ определяются по форме экспериментально полученной фазовой траектории $\vartheta(\varphi)$ из сравнения распределений концентрации по длине колонки в твердой и жидкой фазах.

Разработанная модель проверялась в экспериментах по фронтальной динамике обмена равнозарядных ионов. В качестве ионообменного материала использовались сильнокислотные катиониты Амберлит CG=120×8 зернением 100–200 и 200–400 меш, Дауэкс 50W×8 и 50W×12 зернением 20–50, 50–100, 100–200 меш и 100–200, 200–400, 400 меш, Био-

Рад AG-50×2 зернением 100—200 меш. Методом многократного отмучивания были выделены образцы смол с гранулами различного среднего диаметра, из которых готовились колонки. При этом доля свободного пространства ($\varkappa$) определялась с помощью радиоизотопной метки в самой колонке при неоднократной перезарядке, т. е. для тех конкретных условий, которые возникали при данной набивке и соответствующем давлении. Это особенно имеет значение для мелкодисперсных образцов Амберлита с гранулами неправильной формы и слабосшитых образцов смолы Био-Рад, когда для получения тех средних скоростей потока, которые имели место в эксперименте, приходилось в ряде случаев создавать на входе давление ~50 атм (аппаратура описана в [1]). Эти и ряд других данных приведены в табл. 1, 2.

Обменными компонентами были двухвалентные ионы бария, марганца и цинка, меченные соответствующими гамма-излучающими радионуклидами [1]. Тип динамики сорбции — фронтальная ионообменная хроматография при изотерме Никольского, сводимой в этих условиях для одного из катионов смеси к ленгмюровскому виду [1].

Колонки готовились из поливинилхлоридных трубок диаметром 0,41 см для мелкодисперсных смол и 0,98 см — для крупных, которые смазывались снаружи графитом и плотно вставлялись в специально подобранные стеклянные трубки, выполняющие роль жесткого каркаса и препятствующие деформации сорбционного слоя, особенно при повышенных давлениях.

Идея одновременного получения распределения концентраций обменивающегося иона в фазе раствора и ионита (выходной и колоночной кривой) состоит в том, что после достижения режима параллельного движения концентрационных фронтов (проверялось радиометрическими методами при помощи хорошо заколлимированного сцинтилляционного детектора гамма-излучения) всю колонку, не прерывая процесса, погружали в специальный длинный «дьюар» с жидким азотом и практически мгновенно замораживали вместе с надслойным пространством исходного раствора. Затем коммуникации отсоединяли и извлекали замороженную внутреннюю колонку, слегка подогрев внешнюю стеклянную трубку.

Застывший «керн», не размораживая, нарезали на равные части определенной длины (от 2 до 6 мм) в соответствии с условиями данного опыта и немедленно переносили в специальные фильтрующие двойные капсулы, установленные в центрифуге. Отгонку начинали сразу же. Жидкая фаза, оттаивая уже в процессе вращения, очень быстро отделялась через фильтр от твердой и собиралась в нижней капсуле. После этого производили промывку ионита деионизованной водой в таком же режиме центрифугирования для максимально возможного сбора жидкой фазы. Остальную часть «керна» постоянно содержали в жидком азоте и подвергали нарезанию по мере надобности.

Кроме «сухой» отгонки использовали разделение фаз в некоторых неполярных растворителях и в насыщенном растворе полиэтиленгликоля (ПЭГ), т. е. в средах, препятствующих ионному обмену, и результаты сопоставляли. Все соли, используемые в эксперименте, брали в форме хлоридов квалификации «ч. д. а.», рабочие растворы готовили на деионизованной воде. Константы ионообменного равновесия $K_{ij}$ определяли в колоночном режиме при пропускании через колонку с образцами смол в Na-форме двухкомпонентных смесей рассматриваемых катионов с различными комбинациями входных концентраций $c_{0,i}/c_{0,j}$ (рис. 2) путем измерения концентраций обменивающихся ионов в жидкой и твердой

*Таблица 1*

**Максимальная обменная емкость ($N_\infty$, мг-экв/см) и доля свободного пространства ($\varkappa$) для колонок диаметром 0,41 см, измеренные в динамических условиях**

| $d$, см | $N_\infty$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|
| | Амберлит CG-120×8 | |
| 0,010±0,003 | 0,120±0,011 | 0,40±0,05 |
| 0,005±0,0015 | 0,127±0,013 | 0,36±0,04 |
| 0,003±0,001 | 0,150±0,016 | 0,25±0,02 |
| | Дауэкс 50W×8 | |
| 0,010±0,002 | 0,140±0,014 | |
| 0,030±0,004 | 0,140±0,014 | 0,42±0,02 |
| | Дауэкс 50W×12 | |
| 0,010±0,002 | 0,19±0,02 | 0,41±0,02 |
| 0,005±0,001 | 0,19±0,02 | 0,41±0,02 |
| 0,0030±0,0006 | 0,21±0,02 | 0,38±0,04 |
| | Био-Рад AG-50W×2 | |
| 0,010±0,002 | 0,066±0,008 | 0,31±0,03 |
| 0,005±0,001 | 0,071±0,008 | 0,26±0,02 |

*Примечание.* Все статистические ошибки даны для 68%-ного доверительного интервала после усреднения пяти результатов; $d$ — средний диаметр гранул.

*Таблица 2*

**Константы ионообменного равновесия $K_{ij}$**

| Ион | $Mn^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| | Амберлит | | Дауэкс 50W×8 | |
| $Ba^{2+}$ | 7,8±0,9 | 9,5±0,9 | 7,4±0,8 | 9,0±0,9 |
| $Mn^{2+}$ | – | 1,2±0,2 | – | 1,2±0,2 |
| Ион | $Mn^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
| | Дауэкс 50W×12 | | Био-Рад | |
| $Ba^{2+}$ | 12±1,5 | 16±1,8 | 2,8±0,2 | 3,2±0,4 |
| $Mn^{2+}$ | – | 1,43±0,15 | – | 1,12±0,1 |

*Примечание.* Условия см. табл. 1.

фазах после установления динамического равновесия, согласно закону действующих масс

$$N_i/N_j = K_{ij} n_i/n_j,$$

где размерность величин $N$ и $n$ — мг-экв/см колонки. Измерения образцов проводили на гамма-спектрометре Компьюгамма-1282 (ЛКБ Валлак) в режиме двух меток и результаты скорости счета сравнивали с данными предварительной калибровки растворов и образцов ионитов. Для стан-

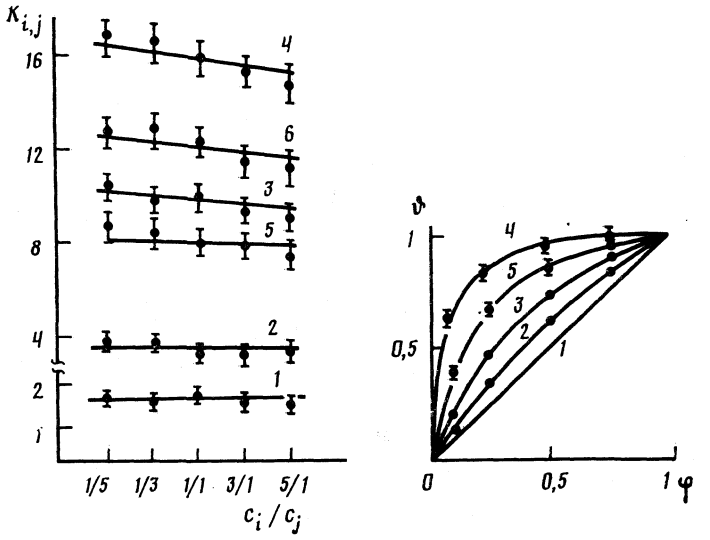



Рис. 2. К определению константы обмена $K_{ij}$ (*1* – $Mn^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$, *2–4* – $Ba^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$, *5*, *6* – $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$) динамическим колоночным методом на смолах различной степени сшивки (ДВБ, %: *1*, *4*, *6* – 12; *3*, *5* – 8; *2* – 2) для использования в изотерме ленгмюровского типа (7) с учетом выражений (14), (15)

дартизации радиометрических условий все образцы готовили в специальных мини-виалах объемом 2 мл, статистику по счету импульсов в каналах, соответствующих фотопику, набирали на уровне 1%, а значения $K_{ij}$, полученные в этих конкретных условиях для каждого из вариантов обмена, усредняли по пяти результатам.

Данные для обмена $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$, приведенные в качестве примера на рис. 2, показывают, что величина константы обмена несколько уменьшается при увеличении в исходном растворе концентрации более сродственного компонента, что также типично и для других обменных пар и смол. При переходе к изотерме сорбции ленгмюровского типа (7) это приводит к нарушению осевой симметрии кривой $\vartheta = f(\varphi)$. Поскольку не существует удобного выражения для описания зависимости константы равновесия от различных конкретных условий опыта, то экспериментально полученную изотерму можно описать несимметричным полиномом или функцией типа (8) с эмпирическими параметрами или же выражением (7) с использованием усредненного значения константы обмена $\overline{K}_{ij}$, соответствующего приближенному (в пределах ошибки опыта) выполнению ЗДМ (рис. 2) в области относительных концентраций $\varphi$ и $\vartheta$ (7), не доходящих до нуля или полного насыщения, что соответствует экспериментальным условиям получения выходных или колоночных кривых в динамике фронтального ионообмена.

Применение полиномов, более точно соответствующих экспериментальным точкам, может несколько усложнить формулы для вычисления краевых значений производных в выражении (5), но в целом не меняет ситуации, поскольку в любом случае для аппроксимации фазовых траекторий $\varphi = \psi(\vartheta)$, на основе которых затем выводится уравнение стационарного фронта (12), мы используем соотношение (8). Таким образом, здесь мы будем опираться на изотерму (7), вытекающую из ЗДМ, с известными

оговорками для того, чтобы описывать обмен равнозарядных ионов хоть приближенно, но в рамках стандартной модели (изотерма Никольского).

Колонки для мелкодисперсных образцов смол (0,003 и 0,005 см) брались длиной 25 см с высотой слоя ионита 21 см, для крупнодисперсных (0,01 и 0,03 см) — 35 см с высотой слоя 31 см. Установление стационарного режима, а также скорость перемещения фронта $v$ контролировали методом радиометрического сканирования при помощи подвижного детектора гамма-излучения на кристалле NaI(Tl) 25×25 мм со свинцовым коллиматором 2×50 мм и серийной радиометрической аппаратурой РПС-2-03Т, после чего находили величину ионного отношения $h=v(u-v)^{-1}$ [10]. Следует отметить, что при обмене $Ba^{2+}\rightleftarrows Zn^{2+}$, $(Ba^{2+}, Mn^{2+})\rightleftarrows Zn^{2+}$ на смолах со сшивкой 8 и 12% ДВБ величина усадки слоя ионита в колонке к концу процесса динамики обмена за счет уменьшения набухания составляла не более 10% (что входит в общую погрешность метода). В случае слабосшитых смол (2% ДВБ) усадка достигала ~40% в данных колоночных условиях, что может, видимо, привести к систематическим ошибкам в определении истинных величин кинетических параметров по ширине выходных кривых, однако этот факт достаточно хорошо воспроизводится и не влияет на изучаемое здесь явление — роль продольных эффектов (разве что подчеркивает их лимитирующее влияние, так как уменьшает первоначальный диаметр гранул и, следовательно, приводит к ускорению чисто кинетических стадий массообмена).

Кроме того, было отмечено, что при достаточно высоких входных концентрациях иона бария скорость вытекающего из колонки раствора в процессе получения выходной кривой несколько возрастала (в отдельных случаях до 20—30% по сравнению с заданной) при стабильной работе линейного дозатора жидкостного хроматографа и постоянном давлении в системе подачи исходного раствора. Это явление мы связываем с выделением части воды из гранул ионита в свободное пространство колонки при резком уменьшении набухаемости смолы в результате ее перезарядки ионом бария. Данный процесс также хорошо воспроизводится и вносит систематическую погрешность, не препятствующую изучению лимитирующей роли продольного массопереноса в динамике ионообмена.

Таким образом, учитывая неопределенности, связанные с природой самой системы, мы считаем возможным применение описанной выше модели для интерпретации экспериментальных данных по выявлению роли продольного массопереноса как лимитирующего фактора при работе с особо мелкодисперсными фракциями ионообменных смол, а также слабосшитых марок ионитов.

Фазовые траектории, соответствующие тем или иным условиям опыта, определяли путем сравнения распределений концентраций в жидкой и твердой фазах стационарного фронта, приведенных к единичному уровню, чтобы удобно было сопоставлять с изотермой. Параметры динамики $G_{0,1}$ и $G_{0,2}$ рассчитывали по начальным значениям производных, оцениваемых по виду фазовой траектории, а затем уточняли методом вариации до наилучшего совпадения экспериментальной и теоретической кривых. Кинетические и динамические константы вычисляли по формуле (13) и усредняли. Следует заметить, что довольно значительная погрешность при определении параметров $G_{0,1}$ и $G_{0,2}$ в дальнейшем при интегрировании увеличивается слабо, чему способствуют логарифмы, появляющиеся в уравнении стационарного фронта (12); таким образом, по правилу переноса ошибок [17] погрешность окончательного результата (13) фактически определяется только погрешностью эксперимента.

Проведение контрольных экспериментов показало, что вклад «паразитного» ионообмена в процессе разделения фаз фильтрованием на центрифуге составляет при всех способах отгонки в среднем ~10—20% (в зависимости от дисперсности смолы образцов) от обмена в тех же условиях, но при полном оттаивании слоев ионита до начала центрифугирования. Этот факт влияет в основном на форму профиля в жидкой фазе и искажает реальный вид фазовой траектории, а следовательно, приводит к более или менее значительному разбросу величин $G_i$, определяемых по форме фазовой траектории (табл. 3). Наиболее воспроизводимые результаты дала «сухая» отгонка и отгонка в растворе ПЭГ, их и использовали в данном эксперименте.

Измерения для имеющейся серии образцов проводили на гамма-спектрометре [1] и по полученным данным строили выходные и колоночные кривые, нормированные на единицу. Измерения активности образцов в области насыщения при калибровке с помощью исходного раствора позволяют получить коэффициент распределения ($K_{ij}$), долю свободного пространства ($\varkappa$) в конкретных условиях и величину полной линейной обменной емкости $N_\infty$ в этих же условиях. Такие данные, на наш взгляд, более адекватно отражают ионообменную ситуацию, чем полученные в статических экспериментах.

Поскольку колонка достаточно тонкая, погружается в жидкий азот целиком и промерзает быстро и одновременно по всей длине, то процесс динамики ионообмена прерывается практически мгновенно, а деформации концентрационного профиля, связанные с выдавливанием замерзающей жидкости, практически отсутствуют.

На рис. 3 приведены некоторые экспериментальные траектории в фазовой плоскости ($\varphi$, $\vartheta$), представленные в единичном квадрате, полученные из анализа взаимного расположения концентрационных профилей $z(\varphi)$ и $z(\vartheta)$ при различных статических и динамических условиях.

Легко видеть, что при обмене ионов, обладающих слабой взаимной селективностью ($Zn^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$), профили фронтов, нормированные по $\vartheta$ и $\varphi$ на единицу, в пределах ошибки опыта совпадают, и установить лимитирующее влияние продольной квазидиффузии данным методом практически невозможно, так как фазовые траектории при всех экспериментах описываются линейным соотношением Зельдовича $\varphi=\vartheta$, что соответствует условию $G_i \to 0$, т. е. лимитирует кинетическая стадия [2, 3, 10].

При достаточно выпуклой изотерме ($p \sim 5—10$), соответствующей обмену пары $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ или $Ba^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$, удалось получить результаты, зависящие от динамических условий эксперимента, а именно от среднего диаметра гранул ионита, сшивки смолы, скорости потока и начальной концентрации обменивающихся ионов.

Заметим, что, как указывалось в [1], при сведении задачи динамики обмена смеси равнозарядных ионов к однокомпонентной задаче динамики сорбции по изотерме ленгмюровского типа, нормированной на единицу (7), величина безразмерного параметра крутизны зависит от величины константы обмена $K_{ij}$ и концентрации компонентов на входе $n_{0,i}$. В случае двух компонентов имеем

$$p_i=(n_{0,j}+K_{ij}n_{0,i})\,(n_{0,i}+n_{0,j})^{-1}, \qquad (14)$$

что отражено в соответствующей колонке табл. 3, так как при обмене $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ смесь этих ионов с равной концентрацией подавалась на колонку, заряженную ионами $Zn^{2+}$, а динамика обмена $Ba^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$ проходила в «однокомпонентном» режиме. При этом погрешность величины

*Таблица 3*

**Кинетические и динамические параметры динамики обмена $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ из двухкомпонентной смеси при $\vartheta_0 = 0{,}03$**

| $c_0$, мг-экв/мл | ДВБ, % | $u$, см/с | $d$, см | $h$ | $p$ | $G_{0,1}$ | $G_{0,2}$ | $\eta$ | $t_{вых}$, мин | $L$, см | $\beta_f$, $с^{-1}$ | $\beta^*$, $с^{-1}$ | $D^*$, $см^2/с$ | $\beta_g$, $с^{-1}$ | $\beta_f h$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3 | 8 | 0,175± ±0,021 | 0,005 | 0,060± ±0,003 | 4,30± ±0,55 | 6,0± ±1,0 | 4,0± ±0,5 | 0,66 | 5,0 | 3,2± ±0,2 | 2,05± ±0,61 | 0,021± ±0,005 | 0,075± ±0,018 | 0,082± ±0,021 | 0,123 |
| 0,3 | 12 | 0,070± ±0,007 | 0,003 | 0,034± ±0,003 | 6,5± ±0,8 | 10± ±2 | 4,0± ±0,5 | 0,40 | 15,5 | 2,2± ±0,2 | 1,64± ±0,41 | 0,0057± ±0,0014 | 0,028± ±0,007 | 0,0230± ±0,0055 | 0,056 |
| 0,03 | 12 | 0,07± ±0,01 | 0,003 | 0,0033± ±0,0003 | 6,5± ±0,8 | 3,0± ±0,5 | 12± ±2 | 3,3 | 86 | 1,0± ±0,2 | 1,42± ±0,35 | 0,0016± ±0,0004 | 0,010± ±0,003 | 0,0190± ±0,0045 | 0,0047 |
| 1,5 | 8 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,20± ±0,02 | 4,30± ±0,55 | 40± ±10 | 12± ±2 | 0,3 | 12 | 8,5± ±0,4 | 1,40± ±0,35 | 0,007± ±0,002 | 0,097± ±0,025 | 0,084± ±0,02 | 0,28 |
| 0,3 | 12 | 0,175± ±0,021 | 0,003 | 0,034± ±0,004 | 6,5± ±0,8 | 7,0± ±1,0 | 2,0± ±0,5 | 0,29 | 8,5 | 3,00± ±0,15 | 2,65± ±0,67 | 0,012± ±0,003 | 0,082± ±0,021 | 0,024± ±0,006 | 0,09 |
| 0,3 | 8 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,058± ±0,006 | 4,30± ±0,55 | 8,0± ±2,0 | 9± ±2 | 1,12 | 11 | 2,6± ±0,2 | 1,3± ±0,3 | 0,009± ±0,002 | 0,027± ±0,006 | 0,084± ±0,021 | 0,075 |
| 0,3 | 8 | 0,035± ±0,004 | 0,005 | 0,058± ±0,006 | 4,30± ±0,55 | 11± ±2 | 15± ±3 | 1,36 | 17 | 2,0± ±0,2 | 1,0± ±0,2 | 0,0057± ±0,0014 | 0,012± ±0,003 | 0,081± ±0,022 | 0,06 |
| 0,3 | 8 | 0,070± ±0,008 | 0,01 | 0,058± ±0,006 | 4,30± ±0,55 | 3,3± ±0,6 | 2± ±0,5 | 0,67 | 13 | 3,0± ±0,2 | 0,58± ±0,13 | 0,010± ±0,002 | 0,022± ±0,005 | 0,023± ±0,006 | 0,035 |
| 0,3 | 8 | 0,070± ±0,008 | 0,03 | 0,058± ±0,006 | 4,30± ±0,55 | 0,8± ±0,4 | 0,3± ±0,2 | 0,38 | 50 | 11,5± ±0,5 | 0,08± ±0,01 | 0,007± ±0,004 | 0,0037± ±0,002 | 0,0020± ±0,0002 | 0,0048 |

*Таблица 3* (окончание)

| $c_0$, мг-экв/мл | ДВБ, % | $u$, см/с | $d$, см | $h$ | $p$ | $G_{0,1}$ | $G_{0,2}$ | $\eta$ | $t_{вых}$, мин | $L$, см | $\beta_f$, $с^{-1}$ | $\beta$ *, $с^{-1}$ | $D$ *, $см^2/с$ | $\beta_g$, $с^{-1}$ | $\beta_{fh}$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3 ($\vartheta_0$=0,1) | 8 | 0,07± ±0,01 | **0,06** | 0,060± ±0,005 | 4,3± ±0,5 | – | – | 0,17 | 105 | 24,0± ±1,5 | 0,050± ±0,006 | – | – | 0,00050± ±0,00006 | 0,003 |
| 0,3 * | 8 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,056± ±0,006 | 9,5± ±1,0 | 10± ±2 | 8± ±1 | 0,8 | 9 | 2,1± ±0,2 | 1,42± ±0,35 | 0,008± ±0,002 | 0,033± ±0,008 | 0,063± ±0,016 | 0,08 |
| 0,3 | 8 | 0,175± ±0,015 | 0,005 | 0,056± ±0,006 | 9,5± ±1,0 | 8± ±1 | 4,0± ±0,5 | 0,5 | 4,3 | 2,6± ±0,2 | 2,1± ±0,5 | 0,014± ±0,003 | 0,110± ±0,027 | 0,066± ±0,016 | 0,12 |
| 0,3 | 8 | 0,035± ±0,004 | 0,005 | 0,056± ±0,006 | 9,5± ±1,0 | 12± ±2 | 15± ±2 | 1,25 | 17 | 1,9± ±0,2 | 1,00± ±0,25 | 0,0046± ±0,0011 | 0,013± ±0,003 | 0,070± ±0,017 | 0,056 |
| 2,1 * | 8 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,36± ±0,03 | 9,5± ±1,0 | 100± ±30 | 15± ±2 | 0,15 | 10,5 | 12,0± ±0,7 | 1,5± ±0,6 | 0,0048± ±0,0012 | 0,210± ±0,005 | 0,067± ±0,016 | 0,58 |
| 2,1 | 12 | 0,07± ±0,01 | 0,003 | 0,17± ±0,02 | 16,0± ±1,8 | 60± ±20 | 3,0± ±0,5 | 0,05 | 7,5 | 4,2± ±0,3 | 1,7± ±0,8 | 0,0072± ±0,0021 | 0,076± ±0,021 | 0,020± ±0,005 | 0,3 |
| 0,3 | 2 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,14± ±0,01 | 1,9± ±0,1 | 8,0± ±1,5 | 60± ±10 | 7,5 | 5,6 | 3,0± ±0,4 | 2,1± ±0,4 | 0,039± ±0,008 | 0,0144± ±0,0031 | 2,20± ±0,44 | 0,29 |
| 0,03 | 2 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,014± ±0,002 | 1,9± ±0,1 | 5,0± ±0,5 | – | – | 34 | 2,0± ±0,3 | 2,30± ±0,46 | 0,0070± ±0,0015 | 0,010± ±0,002 | – | 0,032 |
| 0,3 | 2 | 0,175± ±0,021 | 0,005 | 0,140± ±0,012 | 1,9± ±0,1 | 6,0± ±0,7 | 26± ±3 | 4,3 | 2,7 | 3,6± ±0,5 | 3,4± ±0,7 | 0,084± ±0,017 | 0,041± ±0,008 | 2,10± ±0,45 | 0,48 |
| 0,3 * | 2 | 0,07± ±0,01 | 0,005 | 0,12± ±0,01 | 3,2± ±0,4 | 10± ±2 | 65± ±10 | 6,5 | 4,5 | 2,2± ±0,3 | 2,20± ±0,51 | 0,032± ±0,008 | 0,018± ±0,005 | 1,70± ±0,55 | 0,28 |

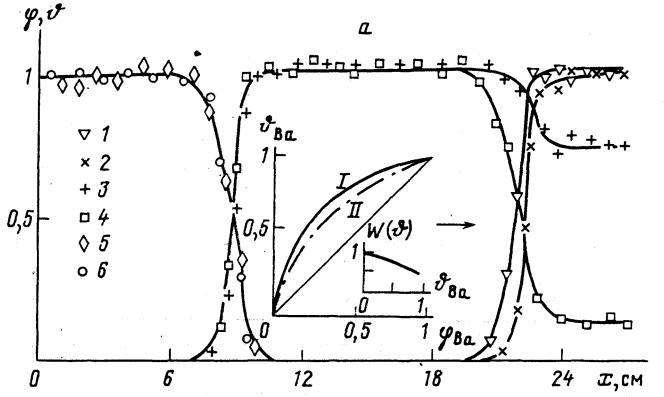
*Примечание.* Данные, отмеченные звездочкой, относятся к обмену $Ba^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ из однокомпонентного раствора.

$\vartheta$ определяется формулой [17]

$$\delta_\vartheta = \varphi(1-\varphi)n_{0,i}(n_{0,i}+n_{0,j})^{-1}(1+q\varphi)^{-2}\delta_K, \qquad (15)$$

где $\delta_K$ — относительная экспериментальная ошибка константы $K_{ij}$ (табл. 2). Как видно из (15), величина $\delta_\vartheta$ весьма мала, что резко компенсирует эффект зависимости параметра $K_{ij}$ от концентрации и прочих условий эксперимента.

Основные результаты динамических опытов сведены в табл. 2. Анализ этих данных показывает, что в пределах ошибки в целом прослеживаются зависимости типа $\beta_f \sim C_1 u^{1/2} d^{-1,5}$, $\beta_g \sim C_2 d^{-2}$, $D_0^* \sim C_3 u d$ [2–4, 18–20], причем, как и в [9], обнаружено сильное отличие констант $C_3$ (для продольных эффектов) от единицы, хотя при таких средних диаметрах гранул ионита, как в [9] ($d \sim 0{,}05$ см), мы при помощи изложенной мето-



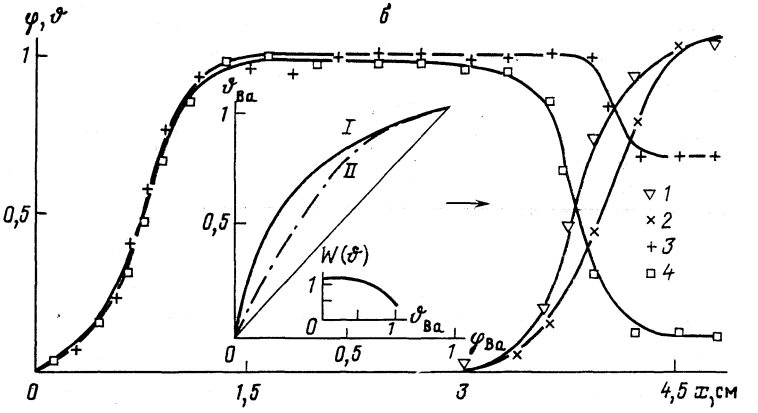




Рис. 3. Экспериментальные профили стационарных фронтов в твердой (нечетные) и жидкой (четные номера) фазах; изотермы (I) и фазовые траектории (II) в единичном квадрате; *1*, *2* – $Ba^{2+}$; *3*, *4* – $Mn^{2+}$; *5*, *6* – $Zn^{2+}$; Дауэкс 50W×12, $u$=0,071 см/с (*а–г*), Амберлит CG-120×8, $u$=0,175 см/с, (*д*); $\bar{d}$=0,003 (*а*, *б*), 0,005 (*в*, *д*) и 0,001 см (*г*); $p$=8,5 (*а*, *б*), 16 (*в*, *г*) и 4,3 (*д*), $c_0$=1 (*а*, *д*), 0,1 (*б*), 7 (*в*, *г*)

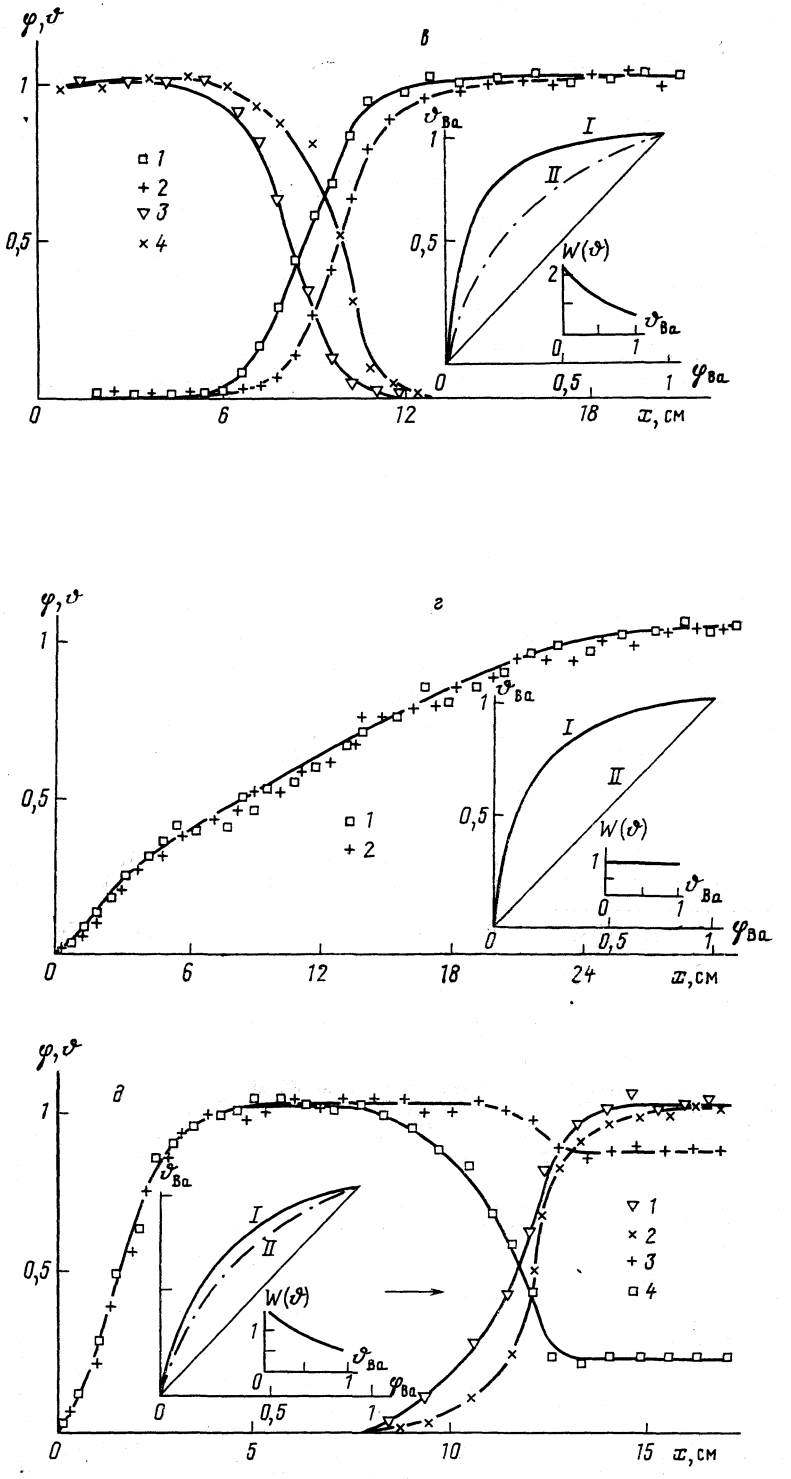



Рис. 3

дики не смогли идентифицировать продольную квазидиффузию в качестве лимитирующей стадии массопереноса. Такие случаи ($d$=0,03 и 0,06 см) подпадают под модель, описанную нами в [1], и здесь приводятся только два из них для сравнения. Заметим, что в остальных случаях расчет кинетических констант без учета продольных эффектов приводит к заниженным значениям $\beta_g$ или $\beta_f$.

Таким образом, продольная квазидиффузия может быть лимитирующей стадией в динамике ионообмена при работе с весьма тонкодисперсным материалом при низкой скорости потока и высоком сродстве втекающего иона к обменнику. Коэффициент продольного массопереноса $\beta^* = u^2h/D^*(1+h)^2$ зависит от величины свободного пространства в колонке с ионитом данного зернения и степени сшивки и от концентрации вещества на входе в колонку, а также меняется вдоль фронта, усиливая лимитирующее влияние на межфазный массообмен по мере падения концентрации во фронте от насыщения до нуля и, следовательно, дополнительно размывает фронт, особенно в зоне «хвоста».

В целом длина и форма фронта, а также фазовая траектория $\vartheta(\varphi)$ сложным образом зависят от взаимодействия статических, кинетических и продольных факторов, однако, по нашим данным, при использовании смол среднего зернения ($d \geqslant 0{,}03$ см) в динамике катионообмена из нейтральных сред фазовые траектории практически линейны. Это свидетельствует о том, что межфазный массообмен лимитируется каким-либо видом кинетики или их комбинацией, что рассмотрено нами в [1, 11, 21], а в случае слабовыпуклых изотерм ($p \geqslant 1$), когда фазовая траектория $\vartheta(\varphi)$ в пределах экспериментальных ошибок практически линейна ($\varphi \approx \vartheta$), скорость межфазного массообмена можно описывать кинетическим уравнением внешнедиффузионного типа с эффективным коэффициентом аддитивного характера [7, 8].

**Список литературы**


1. *Каменев А. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2513.
2. *Вениципнов Е. В., Рубинштейн Р. Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. С. 106–112.
3. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. С. 90–99.
4. *Риман В., Уолтон Г. Ф.* Ионообменная хроматография в неорганической химии. М.: Мир, 1973. С. 162–167.
5. *Чмутов К. В., Маторина Н. Н., Сафонова Н. О.* // Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 124–129.
6. *Рустамов С. М.* // Там же. С. 129–141.
7. *Биксон Я. М.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 23. № 10. С. 1531.
8. *Тодес О. М., Биксон Я. М.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 5. С. 727.
9. *Бернштейн Л. А., Рубинштейн Р. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. № 6. С. 1522.
10. *Рачинский В. В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.
11. *Каменев А. С.* // Изв. ТСХА. 1986. № 2. С. 182.
12. *Рачинский В. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 1001.
13. *Каменев А. С.* // Изв. ТСХА. 1985. № 3. С. 189.
14. *Каменев А. С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2480.
15. *Каменев А. С.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 970.
16. *Злоказов В. Б.* Малопараметрический метод аппроксимации функций: Препринт ОИЯИ Р-11-86-135. Дубна, 1986. 10 с.
17. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
18. *Аэров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим слоем. Л.: Химия, 1968.
19. *Каменев А. С., Рачинский В. В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2880.
20. *Никашина В. А., Рубинштейн Р. Н.* // Там же. 1971. Т. 45. № 11. С. 2942.
21. *Каменев А. С.* // Там же. 1985. Т. 59. № 11. С. 2760.



Поступила в редакцию
15.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541(64+183.12) : 543.422.27

© 1991 г.

*Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Каргман В. Б., Копылова В. Д., Юрченко Н. И., Фролова Е. И.*

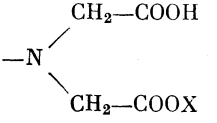
# ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОМПЛЕКСООБРАЗНУЮ СПОСОБНОСТЬ И СТРУКТУРУ АМФОЛИТА АНКБ-50, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ $Cu^{2+}$ И $Ni^{2+}$

Методом ЭПР изучены металлоцентры, формирующиеся в моно- ($Cu^{2+}$) и биметаллической ($Cu^{2+}$–$Ni^{2+}$) формах иминодиацетатного полиамфолита (ПА) АНКБ-50, предварительно обработанного кислотой или щелочью. Показано, что обработка ПА кислотой не влияет на состав и строение комплексов $Cu^{2+}$ в обеих формах ионита; обработка же щелочью способствует образованию полиядерных комплексов меди(II) в монометаллической форме и гетерополиядерных комплексов с участием меди(II) и никеля(II) в биметаллической формах амфолита.

Исследование влияния предварительной химической обработки на комплексообразующую способность монофункционального иминодиацетатного хелатообменника АНКБ-50 по отношению к ионам двухвалентной меди проведено как в отсутствие конкурирующих ионов двухвалентного никеля, так и в условиях их совместного присутствия в фазе ПА. Состав и структура образующихся при этом координационных центров, а также их распределение в матрице амфолита обусловливают реакционную способность металлокомплексов с макромолекулярными лигандами, что в частности предопределяет возможность их практического использования в качестве гетерогенных моно-, би- и полиметаллических катализаторов [1].

## Экспериментальная часть

Исследовали три образца амфолита: I – кондиционированный по ГОСТу и отмытый $H_2O$ до pH 5,5; II и III – образцы I, обработанные соответственно 5 н. $H_2SO_4$ и 5 н. NaOH (при нагревании в водяной бане) и отмытые водой до pH 5,5 и 8. В функциональных группах



X=H для I и II и X=Na для III. Значение СОЕ по HCl (0,3 н.) равно 1 мМ/г для образца III, значения СОЕ (мМ/г) по NaOH (0,1 н.) и удельного водопоглощения ($h$, г $H_2O$/г сухого амфолита) для исследованных образцов приведены ниже:

| Образец | I | II | III |
|---|---|---|---|
| СОЕ | 2 | 2 | 1 |
| $h$ | 0,746 | 0,764 | 0,820 |

Сорбцию ионов $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ проводили в статических условиях из азотнокислых растворов. Во всех случаях ПА первоначально контактировали с 0,01 М раствором

**Параметры спектров ЭПР комплексов меди(II) в амфолите АНКБ-50 при 293 К**

| Образец | Состояние | $g_{\parallel} \pm 0{,}005$ | $A_{\parallel} \pm 3$ Гс | $g_{\parallel} \pm 0{,}005$ | $A_{\parallel} \pm 3$ Гс |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cu^{2+}$ | | | |
| I | ВС | 2,269 | 165 | 2,280 | 154 |
| | ДГ | 2,264 | 165 | 2,272 | 165 |
| | Г | 2,294 | 156 | 2,294 | 156 |
| II | ВС | 2,269 | 165 | 2,280 | 159 |
| | ДГ | 2,264 | 165 | 2,272 | 165 |
| | Г | 2,294 | 156 | 2,294 | 156 |
| III | ВС | 2,269 | 165 | 2,273 | 161 |
| | ДГ | 2,264 | 165 | 2,272 | 165 |
| | Г | 2,253 | 172 | 2,286 | 162 |

*Примечание.* Концентрация $Cu^{2+}$ составляла 0,1 мМ/г, концентрация $Ni^{2+}$ для образцов I, II и III при совместной сорбции с $Cu^{2+}$ — 1,17; 1,25 и 1,05 мМ/г соответственно.

$Cu(NO_3)_2$ в течение 3 суток. После этого равновесный раствор отфильтровывали и промывали ПА метанолом. Для получения биметаллической формы амфолита медьсодержащий образец заливали 0,5 М раствором $Ni(NO_3)_2$. Через 3 суток раствор отфильтровывали, а образец промывали растворителем до отсутствия ионов никеля(II) в фильтрате.

Спектры ЭПР $Cu^{2+}$ в дегидратированном (ДГ, $<1\%$ $H_2O$), воздушносухом (ВС, $\sim 10\%$ $H_2O$) и гидратированном (Г, $\leqslant 30\%$ $H_2O$) состояниях амфолита снимали на радиоспектрометре JES-3BS-X при 293 К. Их параметры ($g_{\parallel}$, $A_{\parallel}$), уточненные путем моделирования спектров ЭПР на ЭВМ, приведены в таблице. Сверхтонкая структура (СТС) в перпендикулярной ориентации не разрешалась, значение $g_{\perp}$ в таких условиях не являлось достаточно информативным и поэтому в таблицу не включено. Анализ относительных интегральных интенсивностей спектров проводили на основе общеизвестных принципов [2, 3].

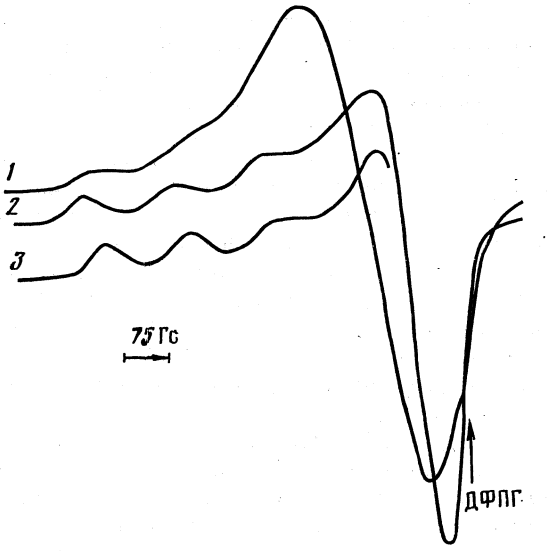
## Обсуждение результатов

Для ВС- и ДГ-форм ионита параметры спектров ЭПР образцов, содержащих только ионы меди(II), не зависят от способа предварительной химической обработки полимера и совпадают с соответствующими параметрами спектра ЭПР необработанного образца (таблица). Эти параметры хорошо согласуются с полученными для ионов меди в аминокарбоксильных амфолитах и растворимых модельных соединениях [4] и являются характерными для комплексов с 2N-, 2O-экваториальным окружением ионов $Cu^{2+}$.

Спектры ЭПР медьсодержащих ВС- и ДГ-образцов разрешаются недостаточно четко (рисунок). Их компоненты уширены вследствие диполь-дипольных взаимодействий между ионами меди. В пользу данного механизма свидетельствует факт снятия уширения как при гидратации ионита, так и при введении в него наряду с ионами меди(II) ионов никеля(II). Линий, характерных для обменно-связанных ионов меди в ассоциатах (слабый обмен) или в двуядерных комплексах (сильный обмен) [4, 5], в данном случае не обнаружено.

Для определения закономерностей распределения сорбированных ионов в матрице ионита проведены расчеты среднестатистического расстояния $l$ между иминодиацетатными (ИДА) группами ионита и расстояния $r$ между ионами меди, участвующими в дипольном уширении линий ЭПР. Расчет $l$ выполнялся по формуле

$$l = (V/([\text{СОЕ}] \cdot 10^{-3} N_A))^{1/3}, \quad (1)$$




Спектры ЭПР меди(II) в обработанном кислотой амфолите АНКБ-50 при 293 К: *1* – медьсодержащий воздушно-сухой образец, *2* – медьсодержащий гидратированный образец, *3* – медьникельсодержащий воздушно-сухой образец

где $V$ – объем, занимаемый 1 г ионита (2 см$^3$), [СОЕ] – содержание ИДА-групп, приходящихся на 1 г ионита, $N_A$ – число Авогадро. Вычисленное значение $l$=13,6 Å. Уширение спектра ЭПР, обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями между парамагнитными центрами, определяется выражением [6]:

$$\Delta H_{д-д}=\Delta H-\Delta H_0=A\langle c\rangle. \qquad (2)$$

Здесь $\Delta H$ – полная ширина низкопольной параллельной компоненты СТС; $\Delta H_0$ – ширина той же компоненты, не зависящая от концентрации меди (ее оценка проводилась из спектров ЭПР гидратированных образцов, в которых вследствие растяжения полимерной матрицы диполь-дипольные взаимодействия снимаются); $A$ – коэффициент, величина которого для эквивалентных спинов и лоренцевой формы линии определяется выражением [6, 7]:

$$A=\frac{8\pi^2 g\beta}{9\sqrt{3}}[S(S+1)]^{1/2}.$$

$\langle c\rangle$ – локальная концентрация взаимодействующих ионов. Полученное из экспериментальных данных значение $r$=13,7 Å хорошо согласуется со средним расстоянием $l$ между активными группами. При резко неравномерном распределении металлокомплексов в ионитах уже при малых степенях сорбции возможно возникновение ассоциатов, в которых сорбированные ионы, как правило, располагаются на расстоянии 7÷8,5 Å, в результате чего между ними возникают обменные взаимодействия, приводящие к возникновению синглета в спектре ЭПР. В случае АНКБ-50 такие линии не обнаружены, и распределение комплексов меди по объему образца следует считать в этих условиях достаточно равномерным.

В образцах I и II гидратация вызывает увеличение $g_{\parallel}$ и уменьшение $A_{\parallel}$, тогда как в образце III наблюдается обратное поведение параметров. Известно (см. например, [8—10]), что увеличение $g$-фактора и уменьшение констант СТС связано в комплексах меди(II) с ослаблением электрон-дативных свойств плоскостных лигандов и с усилением этих свойств для аксиальных лигандов. Следовательно, в образцах I и II в результате растяжения полимерных цепей при гидратации экваториальные связи металл — лиганд ослабляются настолько, что становится возможным даже образование комплекса $Cu^{2+}$ с одной иминодиацетатной группой [11]. В образце же III экваториальные связи лиганда с металлом усиливаются, а параметры спектра ЭПР ионитного комплекса $Cu^{2+}$ совпадают с соответствующими параметрами для растворимого модельного соединения, имеющего значения $A_{\parallel}=172\pm3$ Гс и $g_{\parallel}=2{,}258\pm0{,}003$ [11].

Таким образом, гидратация образца III создает более благоприятный конформационный набор полимерных цепей для образования координационных циклов с медью. На это указывает и повышенная величина удельного водопоглощения образца III, поскольку с увеличением степени набухания ионитов со средними и большими степенями сшивок участие их электронодонорных групп в комплексообразовании может возрастать [8]. Кроме того, в образце III карбоксильные группы преимущественно находятся в ионизированной форме, что облегчает комплексообразование ионов меди(II) с высокомолекулярными лигандами по сравнению с протонированными формами карбоксильных групп в образцах I и II.

В воздушно-сухом состоянии ионита АНКБ-50 независимо от предварительной обработки образцов образуются комплексы меди идентичного строения (таблица). Но их концентрация в образце III, как показал анализ интегральных интенсивностей спектров ЭПР, составляет всего 12% от концентрации комплексов в образцах I и II. По-видимому, это связано с повышенным содержанием $OH^-$-ионов в фазе амфолита вследствие гидролиза ионизированной формы, в результате чего часть ионов меди(II) образует осадки гидроксидов или основных солей. Это тем более вероятно, что произведение растворимости гидроксида меди(II) ($pПР_{Cu(OH)_2}=19{,}3$) меньше константы нестойкости координационных центров меди(II) указанного состава ($pK_{нест.}=15{,}2$). Полимерные же формы гидроксокомплексов наблюдаемого сигнала ЭПР не дают.

Сорбция ионов $Ni^{2+}$ проводилась в таких условиях, при которых они могли сорбироваться амфолитом как вследствие комплексообразования со свободными иминодиацетатными группами, так и вследствие частичного вытеснения ионов меди(II) из ранее образованных координационных центров. Однако образования аквакомплексов меди, что должно иметь место в ионите при разрушении координационных центров $Cu^{2+}$ ионами $Ni^{2+}$, в данном случае не происходит. Спектры ЭПР от комплексов $Ni^{2+}$ (электронная конфигурация $d^8$) при наличии больших расщеплений в локальных кристаллических полях и вследствие коротких времен спин-решеточной релаксации ($T_1$) наблюдать чрезвычайно трудно [9]. В амфолите АНКБ-50 они не наблюдались. Интенсивность же спектров ЭПР от ионов меди в $Cu^{2+}$—$Ni^{2+}$-содержащих образцах в ~5 раз меньше интенсивности спектров ЭПР медьсодержащих образцов, что может быть связано с образованием полиядерных (кластерных) соединений между ионами $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ посредством мостиковых иминодиацетатных групп [12]. Вследствие уменьшения концентрации моноядерных комплексов меди, а также разбавления их в матрице полимера комплексами никеля диполь-дипольные взаимодействия между ионами меди(II) в $Cu^{2+}$—$Ni^{2+}$-содержащих

образцах значительно ослабевают. Кроме того диполь-дипольные взаимодействия между ионами меди(II) и никеля(II) могут эффективно усредняться за счет быстрой спин-решеточной релаксации ионов ($T_1 \approx 10^{-11}$ с).

Характер изменения параметров спектров ЭПР $Cu^{2+}$ в присутствии ионов $Ni^{2+}$ (талица) свидетельствует об ослаблении плоскостных связей активных групп с металлом, что естественно при конкуренции за выгодно расположенные лигандные группы в условиях насыщения амфолита никелем. Уплотнение полимерной сетки за счет образования межцепных комплексов никеля также может приводить к деформации ранее сформированных комплексов меди [13].

Интенсивность спектра ЭПР меди(II) в $Cu^{2+}$—$Ni^{2+}$-содержащих воздушно-сухих образцах с различной обработкой составляет 80% в образце II и 54% в образце III по отношению к интенсивности спектра ЭПР необработанного образца I; в образце III системы $Cu^{2+}$ — АНКБ-50 она составляла лишь 12%. Поэтому следует считать, что в присутствии ионов никеля вероятность образования осадков гидроксидов или основной соли меди заметно уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить особенности комплексообразования ионов меди(II) с иминодиацетатными полилигандами в АНКБ-50 для моно- и биметаллической форм амфолита и изучить характер их распределения в матрице ионита в зависимости от предварительной химической обработки образцов.

### Список литературы


1. *Копылова В. Д., Астанина А. Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 191 с.
2. *Пул Ч.* Техника ЭПР спектроскопии. М.: Мир, 1970. 557 с.
3. *Соложенкин П. М.* Электронный парамагнитный резонанс в анализе веществ. Душанбе: Дониш, 1986. 291 с.
4. *Vishnevskaja G. P., Saphin R. Sh., Molotshnikov L. S. et al.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
5. *Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш.* // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. № 10. С. 767.
6. *Лебедев Я. С., Муромцев В. И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1971. 256 с.
7. *Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М.* Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск: Наука, 1977. 320 с.
8. *Smith D. W.* // J. Chem. Spc. A. 1970. V. 18. P. 3108.
9. *Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф., Берус Е. И., Молин Ю. Н.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 1. С. 138.
10. *Яблоков Ю. В., Гаврилов В. В., Романенко Л. Н.* // Радиоспектроскопия. М.: Наука, 1973. С. 31.
11. *Вишневская Г. П., Молочников Л. С., Сафин Р. Ш. и др.* // Координац. химия. 1982. Т. 8. № 6. С. 741.
12. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
13. *Салдадзе К. М., Копылова (Валова) В. Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.



Академия наук СССР

Казанский научный центр

Казанский физико-технический институт
им. Е. К. Завойского

НПО «Пластмассы»
(Москва)

Московский кооперативный институт



Поступила в редакцию
30.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК (542.943.7 : 66.074.331) : 537.311

© 1991 г.

*Султанов М. Ю., Альтшель И. С.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ CO НА ОКСИДЕ МЕДИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Определена активность оксида меди в окислении CO при объемных скоростях от 5 до 30 000 $ч^{-1}$ и концентрациях оксида углерода в газовоздушной смеси 0,25–1 об.%. Измерена электропроводность CuO в различных газовых средах в интервале 70–800° С. Показано, что значения энергии активации реакции, полученные на одном и том же образце, могут различаться в результате влияния тепло- и массообмена на скорость реакции, причем влияние процессов диффузии может привести не только к уменьшению, но и к увеличению наблюдаемой энергии активации.

Оксид меди является наиболее активным компонентом доступных оксидных катализаторов, используемых для окисления CO из газовых выбросов [1–3]. Окисление CO — высокотермический процесс, и при каталитическом окислении его во внутридиффузионной области нельзя пренебрегать влиянием разогревов. Даже при окислении 1%-ной смеси CO с воздухом разогрев центра гранулы достигает 20° С [4].

В гранулах оксида меди поры делятся на три группы, сильно различающиеся по радиусам: 100, 1000 и 30 000 Å [5]. Минимальный радиус пор обусловлен размером монокристаллитов [5, 6]. В катализаторах с бидисперсной структурой влияние затруднений с тепло- и массопереносом заметно осложняется [7]. Наличие в гранулах оксида меди трех видов пор, резко различающихся по размерам, должно привести к более сложному характеру влияния процессов тепло- и массообмена.

В литературе встречаются различные значения энергии активации этой реакции на CuO. Так, в двух работах [8] и [9] приведенные значения $E$ равны 55 и 75 кДж/моль соответственно, в статье [10] — 113; 161; 288; 316 кДж/моль, что автор объясняет различием в способах приготовления оксида меди.

В настоящей работе активность оксида меди в окислении CO исследовалась на одном и том же образце при различных концентрациях CO в воздушной смеси в широком интервале объемных скоростей и температур. Для испытаний использовали реактивный оксид меди марки «ч. д. а.», прокаленный в атмосфере воздуха в течение 2,5 ч при 800° С. Удельная поверхность этого оксида, найденная методом тепловой десорбции аргона, равна 0,2 $м^2/г$.

Электропроводность оксида измеряли в атмосфере гелия, воздуха, а также при импульсной подаче CO или кислорода с помощью универсального измерителя сопротивления Е7-11, работающего на переменном токе частотой 100 Гц.

Для определения активности в окислении CO использовали фракцию оксида меди диаметром 1 мм. Испытания проводили на обычной проточ-

ной установке в интервале объемных скоростей от 5 до 30 000 $ч^{-1}$. Концентрация CO в газовоздушной смеси изменялась от 0,25 до 1 об.%. Анализ смеси проводили хроматографически.

По экспериментальным результатам, полученным при определении активности оксида меди, были рассчитаны в каждом опыте значения скорости выделения тепла: $Q$, кДж/м³·с$=A\alpha Q_р$, где $A$ — количество молей CO, проходящее через единицу объема катализатора в единицу времени, моль/м³·с; $\alpha$ — степень превращения CO в $CO_2$; $Q_р$ — тепловой эффект реакции, кДж/моль.

Из рассчитанных данных были выбраны экспериментальные точки со скоростями выделения тепла менее 0,33 кДж/м³·с (точки №№ 1—11), а также точки, в которых наблюдается постепенное увеличение скорости тепловыделения от 1,41 до 67 кДж/м³·с (№№ 12—27). Результаты расчетов приведены в табл. 1, и они будут использованы при обсуждении наблюдаемых значений энергии активации.

Известно, что энергия активации проводимости характеризует энергию диссоциации кислорода оксида [11]. Для многих оксидов энергия активации проводимости в примесной области близка к значениям энергии активации реакции окисления CO на них [12]. В связи с этим была измерена электропроводность оксида меди при различных температурах. Полученные данные приведены на рис. 1 в виде зависимости логарифма электропроводности от обратной абсолютной температуры. Из рисунка следует, что в области собственной проводимости (выше 530° С) значения удельной электропроводности не зависят от состава газовоздушной смеси. Энергия активации проводимости в этой области равна 79 кДж/моль.

*Таблица 1*

**Скорость выделения тепла при окислении CO в смеси с воздухом ($Q$, кДж/м³·с)**

| Номер | $\alpha$ | $Q$ | Номер | $\alpha$ | $Q$ | Номер | $\alpha$ | $Q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,05 | 0,08 | 10 | 0,60 | 0,85 | 19 | 0,19 | 6,7 |
| 2 | 0,13 | 0,22 | 11 | 0,12 | 0,33 | 20 | 0,97 | 2,7 |
| 3 | 0,20 | 0,37 | 12 | 0,44 | 1,41 | 21 | 0,30 | 10,5 |
| 4 | 0,41 | 0,71 | 13 | 0,90 | 1,30 | 22 | 0,32 | 11,2 |
| 5 | 0,26 | 0,37 | 14 | 0,30 | 0,82 | 23 | 0,40 | 14,0 |
| 6 | 0,30 | 0,42 | 15 | 0,98 | 1,38 | 24 | 0,50 | 17,5 |
| 7 | 0,40 | 0,57 | 16 | 0,60 | 1,67 | 25 | 0,60 | 21,0 |
| 8 | 0,47 | 0,67 | 17 | 0,13 | 4,55 | 26 | 0,30 | 50,0 |
| 9 | 0,50 | 0,70 | 18 | 0,85 | 2,35 | 27 | 0,40 | 67,0 |

*Таблица 2*

**Максимальное изменение электропроводности CuO после подачи импульса CO или кислорода ($\sigma'$ – уменьшение CO после подачи CO, $\sigma''$ – увеличение $\sigma$ после подачи $O_2$)**

| $t$, °C | $\sigma'$, % | $t$, °C | $\sigma''$, % |
|---|---|---|---|
| 150 | 13 | 135 | 10 |
| 170 | 19 | 175 | 10 |
| 200 | 37 | 220 | 15 |
| 250 | 35 | 312 | 33 |
| 300 | 60 | | |

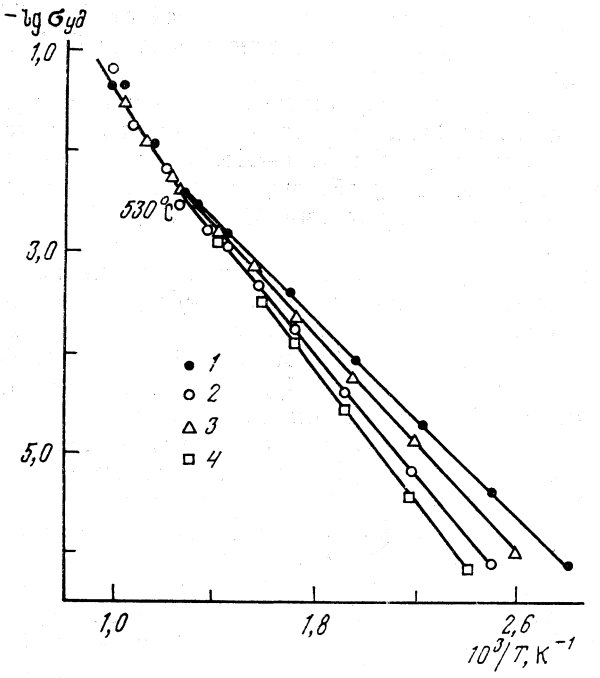



**Рис. 1.** Зависимости электропроводности оксида меди от обратной абсолютной температуры в средах с различным содержанием кислорода: *1* – в атмосфере воздуха, *2* – в атмосфере гелия, *3* – после подачи импульса кислорода, *4* – после подачи импульса CO

В области примесной проводимости в зависимости от среды изменяется не только величина электропроводности при одной и той же температуре, но и значения энергии активации проводимости. Энергия активации проводимости в этой области в атмосфере воздуха равна 49 кДж/моль, в атмосфере гелия – близка 63 кДж/моль.

При одной и той же температуре значения σ в атмосфере гелия ниже, чем в атмосфере воздуха. Подача импульсов CO на оттренированный в гелии образец в еще бóльшей степени понижает значения электропроводности. Следовательно, по мере удаления из оксида сверхстехиометрического кислорода энергия активации проводимости растет и приближается к значениям ее в области собственной проводимости. Изменение величины электропроводности от подачи импульса CO или кислорода зависит от температуры. Данные о максимальном изменении величины σ в интервале 135–312° C приведены в табл. 2.

По данным этой таблицы построен график зависимости логарифма изменения электропроводности после подачи импульса CO или кислорода от обратной абсолютной температуры (рис. 2). Из рисунка видно, что линии зависимости $\Delta \lg \sigma_{уд} = f(1/T)$ после подачи импульсов CO или кислорода пересекаются в точке, соответствующей 100° C. При этой температуре проводимость оксида не изменяется как от подачи импульса CO, так и от подачи импульса кислорода. Следовательно, подвижность нестехиометрического кислорода при этой температуре невелика и скорость реакции с его участием тоже несущественна.

На рис. 3 приведены результаты окисления CO на оксиде меди в виде

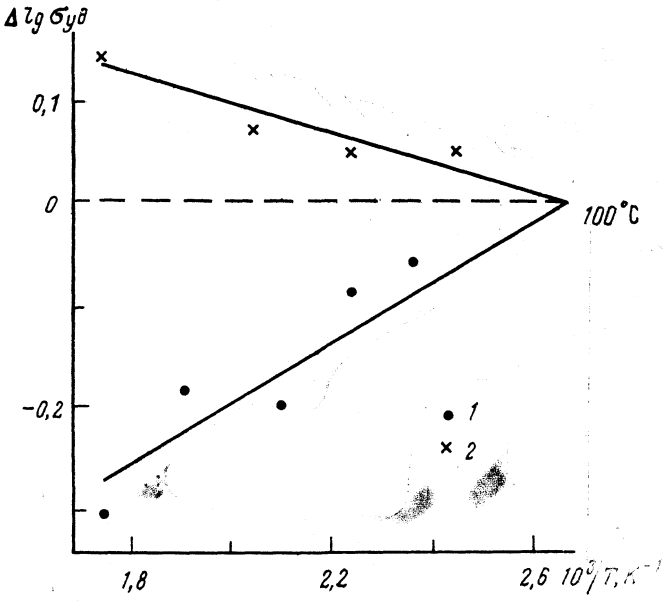



Рис. 2. Максимальные изменения проводимости оксида меди от подачи импульса CO (*1*) или кислорода (*2*) на оттренированный в гелии образец

зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры. Представленные на рис. 3 данные соответствуют тем опытам, для которых в табл. 1 приведены значения скорости выделения тепла.

Из рисунка видно, что точкам с минимальной скоростью тепловыделения (№№ 1—11) на линии зависимость $\lg k$ от $1/T$ соответствуют участки с двумя различными энергиями активации. Ниже 100° С энергия активации реакции равна 102 кДж/моль. Как было показано выше, при этих температурах участие в реакции сверхстехиометрического кислорода незначительно. По-видимому, в этом случае окисление CO в основном протекает за счет адсорбированного молекулярного кислорода с энергией активации, близкой по значению к энергии активации газофазного окисления, т. е. когда в реакции участвует молекулярный кислород [13, 14]. При температурах выше 100° С подвижность нестехиометрического кислорода оказывается достаточной для того, чтобы он мог принимать участие в каталитической реакции. Энергия активации в этих условиях равна 51 кДж/моль, что практически совпадает с шириной запрещенной зоны, которая характеризует энергию диссоциации нестехиометрического кислорода [11].

Точки, в пределах которых наблюдается постепенное увеличение скорости тепловыделения (№№ 12—27), на линии зависимости $\lg k$ от $1/T$ также образуют участки с различными наклонами. В интервале 135—200° С, когда скорость тепловыделения изменяется от 1,41 до 11,2 кДж/м³·с (№№ 13—22), энергия активации оказывается сильно завышенной и становится равной 103 кДж/моль. Выше 200° С кажущаяся энергия активации снижается до 50 кДж/моль, что свидетельствует о практически одинаковом влиянии разогрева гранул и градиента концентрации на скорость реакции, и наблюдаемая величина $E$ численно совпадает со зна-

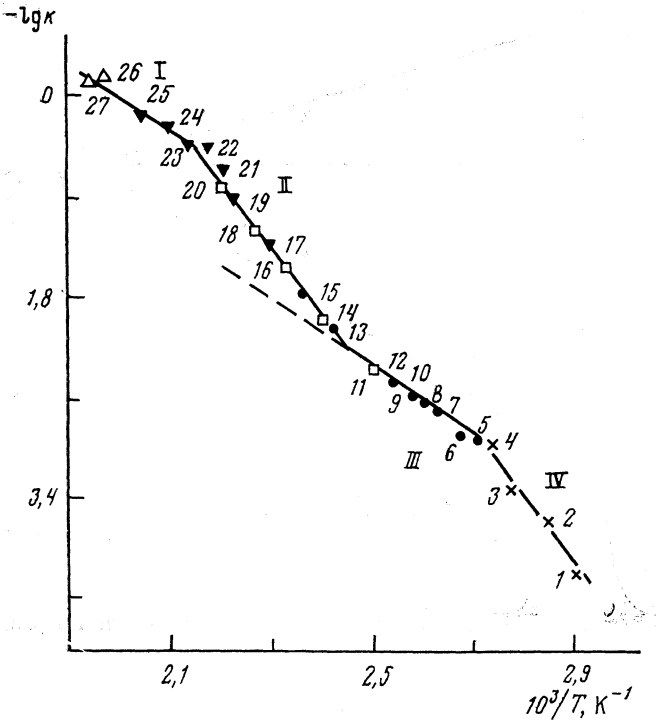



**Рис. 3.** Зависимость логарифма константы скорости окисления CO на оксиде меди от обратной абсолютной температуры при различных объемных скоростях: *1* – 5, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 80, *5* – 1000, *6* – 5000 $ч^{-1}$; $E$=50 (I), 103 (II), 51 (III), 102 кДж/моль (IV)

чениями энергии активации в области, близкой к кинетической. Следовательно, при температуре выше 200° С реализуется так называемая внешне-кинетическая область.

Таким образом, значения энергии активации реакции, полученные на одном и том же образце, тоже могут различаться в результате влияния тепло- и массообмена на скорость реакции. Причем влияние процессов диффузии может привести не только к уменьшению, но и к увеличению наблюдаемой энергии активации.

### Список литературы


1. *Старостина Т. Г., Цырульников П. Г., Поповский В. В., Пивоварова И. В.* // Материалы III Всесоюз. конф. «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта». Ч. I. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1981. С. 7.
2. *Султанов М. Ю., Зайцева А. В.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. Алма-Ата: Наука, 1975. С. 28.
3. *Сокольский Д. В., Друзь В. А., Алексеева Г. К. и др.* // Катализаторы на носителях. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 174.
4. *Султанов М. Ю., Хаин Г. И.* // Ученые записки АзИНЕФТЕХИМ. Сер. хим. 1973. С. 77.
5. *Султанов М. Ю., Ганиева Т. Ф., Садыхова Х. А., Мехтиев К. М.* // Азерб. хим. журн. 1980. № 1. С. 72.

6. *Цикоза Л. Т., Сазонов В. А., Тарасова Д. В. и др.* // Материалы II Всесоюз. конф. «Каталитическая очистка отходящих газов промышленности и автотранспорта». Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1977. С. 18.
7. *Монтарналь Р.* // Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1970. С. 93.
8. *Rienacker G.* // Z. anorg. und allgem. Chem. 1949. B. 258. S. 280.
9. *Braasch H., Rienacker G.* // Monatsber. Datsch. Acad. Miss. Berlin. 1960. B. 2. S. 3.
10. *Stevens N. J.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 12. P. 2613.
11. *Иоффе А. Ф.* Физика полупроводников. 2-е изд. испр. и доп. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 89.
12. *Султанов М. Ю., Альтшель И. С.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Ч. 2. М.: Изд. ИХФ АН СССР, 1986. С. 171.
13. *Кондратьева Е., Кондратьев В.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 3. С. 331.
14. *Каржавина Н. А.* // Там же. 1945. Т. 19. № 10–11. С. 551.

Азербайджанский институт нефти и химии
им. М. Азизбекова
Баку

Поступила в редакцию
4.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 541.183.2

© 1991 г.

*Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н.*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ Ar — Kr В УЗКИХ ПОРАХ ГРАФИТА

Методом Монте-Карло проведено моделирование бинарных жидких леннард-джонсовских систем в узких плоских порах графита. Показано, что адсорбция из растворов существенно зависит от ширины поры только в области малых ее значений. Установлена избирательная адсорбция криптона на графите.

В последние годы достигнуты большие успехи в теоретических исследованиях свойств флюидов вблизи твердых поверхностей, при этом самое широкое применение нашли различные модификации теории функционала плотности [1, 2], а также методы численного моделирования — методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики. Обзор основных результатов по численному моделированию на твердых поверхностях и в порах вплоть до 1985 года представлен в работах [3, 4]. В работах [5—7] проведено исследование термодинамических свойств и структурных характеристик чистого леннард-джонсовского флюида в узких порах с твердыми смачиваемыми стенками. При этом особое внимание уделялось зависимости свойств пленок (профиля плотности, радиальной функции распределения, адсорбции, расклинивающего давления, коэффициентов диффузии) от ширины поры. Большой интерес представляют работы [8—10] по численному моделированию капиллярной конденсации чистых и бинарных леннард-джонсовских флюидов в цилиндрических порах. Бинарные смеси вблизи твердых поверхностей ранее практически не исследовались методами численного эксперимента, кроме проведенного нами моделирования системы Ar—Kr на поверхности графита [11] и упомянутых уже работ [9, 10].

Интерес к исследованию бинарных и многокомпонентных растворов объясняется, в первую очередь, тем, что знание характеристик избирательной адсорбции необходимо в целом ряде технологических процессов, таких как очистка и фазовое разделение и др. Именно поэтому в данной работе ставится задача изучения адсорбции из бинарного леннард-джонсовского раствора в зависимости от ширины плоской поры со смачиваемыми стенками.

Методом МК в рамках большого канонического ансамбля моделировались бинарные системы Ar—Kr в плоских порах графита при температуре 88 К и химических потенциалах $\mu_i$, соответствующих двухфазному равновесию жидкий раствор — пар, когда мольная доля аргона в растворе $x_{Ar}=0{,}754$. Межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат описывались потенциалом Леннард-Джонса

$$\Phi_{ij}=4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12}-(\sigma_{ij}/r)^{6}], \quad (1)$$

где $\varepsilon_{ij}$, $\sigma_{ij}$ — параметры потенциала; $r$ — расстояние между молекулами $i$, $j$=Ar или Kr. Параметры смешанных взаимодействий Ar—Kr определялись из комбинационных правил Лорентца — Бертло. Выбрана континуальная модель графита с постоянной частичной плотностью, тогда взаимодействие адсорбат — адсорбент описывалось потенциалом (9—3)

$$\psi_{is}(z_i)=\frac{3^{3/2}}{2}\varepsilon_{is}\left[\left(\frac{\sigma_{is}}{z_i}\right)^9-\left(\frac{\sigma_{is}}{z_i}\right)^3\right], \qquad (2)$$

$z_i$ — расстояние между молекулой $i$ адсорбата и графитовой стенкой; $i$=Ar, Kr. Параметры потенциала (9—3) $\varepsilon_{is}$ и $\sigma_{is}$ определялись из экспериментальных данных о вторых вириальных коэффициентов газов, адсорбированных на графите. Все расчеты выполнялись в приведенной системе единиц, в которой параметры Леннард-Джонса для аргона — $\varepsilon_{Ar}$ и $\sigma_{Ar}$ принимались равными единице.

Параметры потенциалов адсорбат — адсорбат (1) и адсорбат — адсорбент (2), используемые в работе, представлены ниже:

| Система | Ar—Ar | Kr—Kr | Ar—Kr | Ar—C | Kr—C |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon/k$, K | 120,0 | 168,8 | 142,3 | 1107 | 1460 |
| $\sigma$, Å | 3,40 | 3,67 | 3,54 | 1,91 | 1,925 |

Основная ячейка МК имела размеры в направлениях $x$ и $y$ — $l_x=l_y=4{,}4$ или $l_x=l_y=8{,}8$ (в этих направлениях на систему накладывались граничные периодические условия). Расстояние между твердыми поверхностями (ширина поры) $l_z$ изменялось от 2 до 13. Длина цепей конфигураций была $\sim 10^6$.

Рассчитывались средние числа молекул $N_i$ и средние энергии на молекулу $e_i$, а также локальные характеристики: профили атомарных плотностей $\rho_i(z)$, состава $x_i(z)$ и нормальной составляющей тензора давления $P_N(z)$. Для расчетов профилей пространство поры разбивалось на параллельные твердым поверхностям слои толщиной $\Delta z$=0,1, на протяжении каждого из которых система рассматривалась как однородная. Натяжение пленки рассчитывается по формуле Кирквуда — Баффа

$$\gamma=\frac{1}{4A}\left\langle\sum_{s,t}\sum_{i\neq j}\frac{x_{ij}^2+y_{ij}^2-2z_{ij}^2}{r_{ij}}\partial\Phi_{st}(r_{ij})/\partial r_{ij}\right\rangle-$$
$$-\frac{1}{A}\left\langle\sum_{s}\sum_{i}^{\prime}\{z_i\partial\psi_s(z_i)/\partial z_i-(l_z-z_i)\,\partial\psi_s(l_z-z_i)/\partial z_i\}\right\rangle, \qquad (3)$$

где $\Phi(r)$ и $\psi(z_i)$ — потенциалы (1) и (2); $s$, $t$=Ar или Kr; $i$, $j$ — номера молекул; $x_{ij}$, $y_{ij}$, $z_{ij}$ — компоненты вектора $\mathbf{r}_{ij}$; $A=l_xl_y$ — площадь поверхности ячейки МК. Оценены значения адсорбций компонентов $\Gamma_i$ и селективности $S$ по формулам

$$\Gamma_i=(N_i-x_i^{\alpha}\rho^{\alpha}V)/2A, \qquad (4)$$

$$S=\frac{N_{\text{Kr}}}{N_{\text{Ar}}}\frac{x_{\text{Ar}}^{\alpha}}{(1-x_{\text{Ar}}^{\alpha})}, \qquad (5)$$

где $x_i^{\alpha}$ и $\rho^{\alpha}$ — соответственно мольная доля $i$-го компонента и плотность в объемной фазе, существующей при тех же значениях $T$ и $\mu_i$($i$=Ar, Kr); $V=A(l_z-1)$ — объем ячейки МК, занимаемый флюидом.

Во всех исследованных системах наблюдается полислойная адсорбция. Как следует из таблицы, с увеличением ширины поры монотонно

**Средние энергии на частицу ($e_i$), средние числа молекул ($N_i$), адсорбции компонентов ($\Gamma_i$), натяжение пленки ($\gamma$), селективность ($S$), средний состав ($x_{Ar}$) и состав первого максимума ($x_{Ar}^{(1)}$) в поре шириной $l_z$ при $T=0{,}733$ К и $x_{Ar}^{\alpha}=0{,}754$**

| $l_z$ | $-e_{Ar}$ | $-e_{Kr}$ | $N_{Ar}$ | $N_{Kr}$ | $x_{Ar}$ | $x_{Ar}^{(1)}$ | $\Gamma_{Ar}$ | $\Gamma_{Kr}$ | $S$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,0 | 16,1 | 21,5 | 12,1 | 13,0 | 0,48 | 0,48 | 0,07 | 0,49 | 3,293 | −1,7 |
| 2,0 * | 14,2 | 19,2 | 56,4 | 37,0 | 0,60 | 0,60 | 0,17 | 0,30 | 2,011 | |
| 2,16 * | 14,6 | 19,1 | 64,8 | 44,0 | 0,60 | 0,58 | 0,19 | 0,36 | 2,081 | −0,6 |
| 2,5 | 15,8 | 21,0 | 19,0 | 13,0 | 0,59 | 0,58 | 0,14 | 0,40 | 2,097 | 3,0 |
| 3,0 | 13,7 | 18,5 | 31,9 | 12,5 | 0,72 | 0,63 | 0,53 | 0,28 | 1,201 | −1,2 |
| 3,0 * | 12,1 | 16,8 | 116,8 | 51,0 | 0,70 | 0,65 | 0,41 | 0,29 | 1,317 | |
| 3,5 | 12,7 | 18,0 | 28,7 | 17,1 | 0,63 | 0,55 | 0,08 | 0,43 | 1,826 | 1,0 |
| 4,0 | 11,9 | 16,6 | 38,1 | 22,0 | 0,63 | 0,55 | 0,29 | 0,59 | 1,770 | −1,5 |
| 4,5 | 11,4 | 15,3 | 31,4 | 28,0 | 0,52 | 0,43 | −0,34 | 0,81 | 2,733 | 2,1 |
| 5,0 | 10,8 | 15,6 | 51,8 | 24,7 | 0,68 | 0,53 | 0,43 | 0,55 | 1,462 | |
| 5,5 | 10,6 | 14,3 | 49,6 | 27,7 | 0,67 | 0,64 | 0,12 | 0,56 | 1,712 | |
| 6,0 | 10,0 | 14,6 | 63,2 | 27,2 | 0,69 | 0,56 | 0,45 | 0,49 | 1,323 | |
| 6,5 | 9,9 | 14,0 | 62,5 | 30,1 | 0,67 | 0,57 | 0,16 | 0,55 | 1,510 | |
| 7,0 | 9,3 | 13,0 | 66,3 | 34,3 | 0,66 | 0,61 | 0,06 | 0,68 | 1,586 | |
| 9,0 | 8,3 | 12,3 | 85,6 | 41,5 | 0,67 | 0,57 | −0,04 | 0,69 | 1,486 | |
| 11,0 | 8,1 | 11,0 | 105,6 | 50,0 | 0,68 | 0,64 | −0,12 | 0,76 | 1,451 | |
| 13,0 | 7,3 | 11,4 | 128,1 | 53,5 | 0,70 | 0,48 | −0,10 | 0,57 | 1,280 | |

* $1^*_z$ — пора шириной $l_z$, в которой $l_x=l_y=8{,}8$; в остальных случаях $l_x=l_y=4{,}4$.

увеличиваются парциальные энергии на молекулу $e_i$ и общее число частиц в поре $N$. В то же время натяжение пленки $\gamma$, адсорбции $\Gamma_i$, селективность $S$, средний состав $\bar{x}_{Ar}$ меняются немонотонно. Это объясняется тем, что в узких порах графита существуют два конкурирующих фактора: во-первых, поле адсорбирующей стенки, избирательное по отношению к криптону, и во-вторых, малая ширина поры, которая должна вносить существенные геометрические ограничения. Когда эти факторы вступают в противоречие друг с другом, в поре наблюдаются аномально низкие значения адсорбции криптона и его селективности. Так, в поре с $l_z=3$ резко возрастает содержание Ar, что происходит за счет формирования в середине поры слоя практически из чистого Ar (рис. 1, *а*). Это объясняется тем, что вследствие стерических ограничений более крупные атомы Kr не могут образовывать третий слой в поре. В то же время, когда оба описанных выше фактора складываются, резко возрастает избирательная адсорбция криптона. Это, например, происходит в поре шириной $l_z=4{,}5$, так как при этом в ней может поместиться целое число слоев Kr ($4{,}5\,\sigma_{Ar}/\sigma_{Kr}=4{,}16$, т. е. примерно четыре слоя Kr).

Все описанное выше проявляется на ходе зависимости среднего числа частиц в поре от ее ширины (рис. 2). Эта зависимость в области малой ширины поры имеет ступенчатый ход, что уже наблюдалось и ранее [5] при изучении адсорбции аргона в узких порах графита. При дальнейшем увеличении ширины поры $l_z\geqslant 9$ адсорбированные слои становятся независимыми друг от друга, при этом исчезает влияние геометрического фактора. Это подтверждается тем, что плотность в середине поры при $l_z\geqslant 9$ равна $\rho_l=0{,}74$; и это значение практически совпадает с плотностью объемного раствора при тех же условиях, рассчитанной в предположении об идеальности раствора. Следует, однако, отметить, что в отличие от

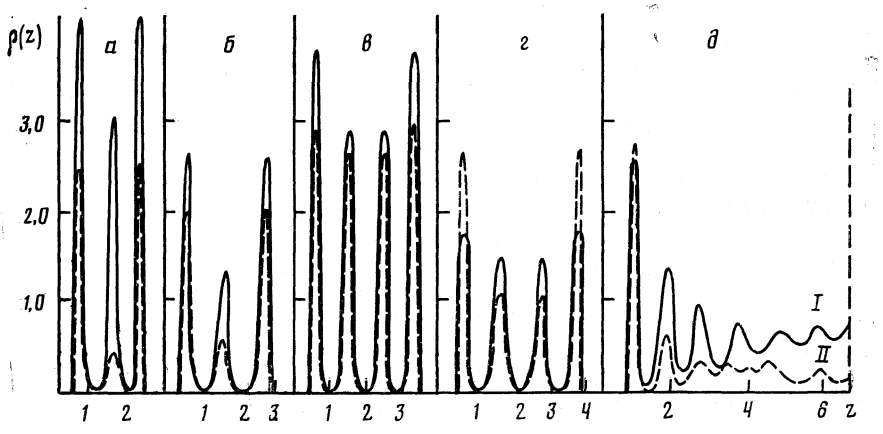



Рис. 1

Рис. 1. Парциальные профили плотности Ar(I) и Kr(II) в порах графита различной ширины: $l_z$=3,0 (*а*), 3,5 (*б*), 4,0 (*в*), 4,5 (*г*), 13 (*д*)

Рис. 2. Зависимости среднего числа частиц от ширины поры $l_z$: I – Ar, II – Kr, III – Ar–Kr

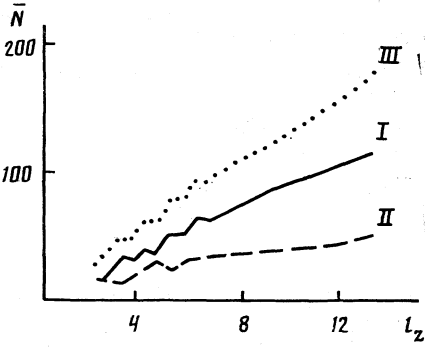



Рис. 2

плотности состав в середине поры для случаев $l_z \geqslant 9$ не достигает значения состава объемной жидкой фазы $x_{Ar}^{\alpha}$=0,754. Таким образом, можно сделать вывод, что локальный состав является более чувствительной характеристикой к ширине поры, чем плотность. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее для бинарных свободных пленок [12].

Значения натяжения пленок $\gamma$, рассчитанные по формуле Кирквуда — Баффа (3), приведены в таблице. Видно, что в узких порах натяжение пленок испытывает существенные осцилляции с изменением ширины поры, сопровождаемые изменением знака $\gamma$. Такое поведение $\gamma$ в бинарных пленках хорошо согласуется с результатами для однокомпонентных систем [7]. Это является следствием тех же геометрических ограничений, о которых говорилось выше.

В численном эксперименте одним из существенных является вопрос о влиянии размеров основной ячейки на результаты расчетов. Совершенно очевидно, что наиболее важным это становится при моделировании узких пор, ширина которых сравнима с молекулярными размерами. Именно в области малой ширины поры наблюдается существенное влияние геометрических факторов на получаемые результаты, что отмечалось выше. Естественно было оценить влияние геометрических факторов при изменении размеров основной ячейки МК в направлениях $x$ и $y$. Для этого нами были проведены дополнительные расчеты свойств систем в узких

порах шириной 2; 2,16; 3 и 4 (таблица), когда параметры ячейки Монте-Карло $l_x=l_y=8{,}8$, т. е. они были увеличены в два раза.

Принципиальные изменения были получены только для самой узкой поры $l_z=2$, когда селективность уменьшается более чем в 1,5 раза. По-видимому, это связано с теми же геометрическими ограничениями, которые приводят к увеличению адсорбции криптона в поре шириной $l_z=4{,}5$. Именно, размеры ячейки $l_x=l_y=4{,}4$ благоприятствуют размещению наибольшего числа атомов Kr, а флуктуации, разрушающие это состояние, должны быть велики, а потому и редки. В случае больших размеров ячейки ($l_x=l_y=8{,}8$) вероятность флуктуаций возрастает, и результаты в этом случае являются более надежными. Для более широких пор роль ограничений, связанных с размерами $l_x$ и $l_y$ значительно уменьшается, и можно надеяться, что результаты численного эксперимента правильно отражают адсорбцию в порах из бинарного раствора. При $l_z=3$ и 4 влияние размеров ячейки МК в направлениях $x$ и $y$ слабо сказываются на результатах расчетов.

В заключение следует отметить еще раз, что адсорбция из раствора существенно зависит от ширины поры только в области малых ее значений (порядка нескольких молекулярных диаметров). При этом наиболее чувствительной из исследованных характеристик оказался локальный состав. В дальнейшем представляет интерес изучение влияния ширины поры на кинетические характеристики адсорбции из растворов, для чего следует провести молекулярно-динамическое моделирование рассмотренных в работе систем.

### Список литературы


1. *Evans R., Marini Bettolo Marconi U., Tarazona P.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2376.
2. *Tarasona P., Marini Bettolo Marconi U., Evans R.* // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
3. *Nicholson D., Parsonage N. G.* Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. L.; N. Y.: Acad. Press, 1982. 398 p.
4. *Бродская Е. Н., Пиотровская Е. М.* // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 54–121.
5. *Snook J., van Megen W.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2907; 1981. V. 74. P. 1409; 1981. V. 75. P. 4738.
6. *Lane J. E., Spurling T. H.* // Austr. J. Chem. 1980. V. 33. P. 231.
7. *Magda J. J., Tirrell M., Davis H. T.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1888.
8. *Peterson B. K., Gubbins K. E.* // Molec. Phys. 1987. V. 62. P. 215.
9. *Peterson B. K., Gubbins K. E., Heffelfinger G. S. et al.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6487.
10. *Heffelfinger G. S., Tan Z., Gubbins K. E. et al.* // Molec. Simul. 1989. V. 2. P. 393.
11. *Виноградова Г. Б., Пиотровская Е. М., Смирнова Н. А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1987. Вып. 3. № 18. С. 53.
12. *Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н.* // Там же. 1990. Вып. 1. С. 106.



Ленинградский государственный университет



Поступила в редакцию
29.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ*

УДК 541.145

© 1991 г.

*Джабиев Т. С., Усков А. М.*

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СУСПЕНЗИЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучены реакции фотокаталитического восстановления $CO_2$ в водных суспензиях CdS, SiC, $TiO_2$ и $SrTiO_3$ с нанесенными каталитическими добавками Pt, Rh, Ru, Ag и Cu. Показано, что в отсутствие доноров электронов фотовосстановление $CO_2$ наблюдается лишь на суспензиях $TiO_2$ и $SrTiO_3$. Это явление объяснено тем, что изученные полупроводниковые материалы не являются катализаторами многоэлектронного окисления воды, а фотогенерированные «дырки» в валентной зоне CdS и SiC не способны одноэлектронно окислять $H_2O$. Установлено, что состав продуктов фотовосстановления $CO_2$ существенно зависит от природы металла-катализатора, нанесенного на полупроводниковые частицы.

При разработке преобразователей световой энергии в химическую («искусственный фотосинтез») большинство исследователей отдают предпочтение процессу фотокаталитического разложения воды на водород и кислород. Выбор этой реакции обусловлен несомненными преимуществами водорода в качестве энергоносителя, в том числе экологической чистотой продукта сгорания водорода (вода) при последующем высвобождении энергии топлива. Отличное от водорода химическое топливо может быть получено при фотокаталитическом восстановлении диоксида углерода до различных органических веществ, т. е. в более близком к растительному фотосинтезу процессе

$$n\mathrm{H_2O} + n\mathrm{CO_2} \xrightarrow[\text{кат}]{\hbar\omega} [\mathrm{CH_2O}]_n + n\mathrm{O_2}.$$

В связи с быстрым истощением нефтяного сырья синтезы углеводородов на основе $CO_2$ считаются перспективным источником необходимых химической промышленности органических соединений в будущем [1—5]. Термодинамическая схема восстановления $CO_2$ в различные продукты, содержащие один атом углерода, приведена в работе [6]. В настоящее время изучаются методы получения органических соединений из диоксида углерода как в каталитических, электрохимических, фотоэлектрохимических процессах (см., например, [1—19]), так и в фотокаталитиче-

ских системах [20—25], в том числе в присутствии полупроводниковых (ПП) материалов [26—30].

В данной работе мы приводим результаты исследования реакции фотокаталитического восстановления $CO_2$ в суспензиях полупроводниковых материалов.

## Экспериментальная часть

В работе исследовали порошки ПП-материалов, полученных как методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [31], так и совместным осаждением с последующим прокаливанием [32]. Металлические катализаторы наносили на поверхность ПП-частиц фотохимическим восстановлением водных растворов соответствующих солей [32] или прогревом в токе водорода предварительно пропитанных этими солями порошков. Фотореакции проводили в кварцевых реакторах объемом 15 мл с плоским окном диаметром 4 см при облучении ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-1000. При изучении температурной зависимости скорости образования продуктов восстановления $CO_2$ использовали термостатируемые кварцевые реакторы объемом 20 мл.

Продукты фотореакции определяли хроматографически с помощью насоса Теплера (в случае газов) на хроматографах ЛХМ-8МД [32] или Биохром-1, откалиброванных по определяемому веществу. Чувствительность метода по метанолу составляла $\sim 10^{-4}$ моль/л. Перед использованием $CO_2$ очищали от примесей многократным перемораживанием в вакууме или пропускали через колонку с активированным никель-хромовым катализатором. Во втором случае очистки примесь кислорода в реагенте не превышала 0,01 об.%.

## Обсуждение результатов

В одной из первых работ по фотокаталитическому восстановлению $CO_2$ в присутствии ПП-суспензий [27] предполагалось, что продукты восстановления получаются за счет фотогенерированных электронов из зоны проводимости ПП-частицы, тогда как фотогенерированные дырки окисляют воду до молекулярного кислорода, т. е. вода является донором электронов

$$\text{ПП} \xrightarrow{\hbar\omega} \text{ПП}^*(e^- + h^+),$$

$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+,$$

$$CO_2 + ne^- + nH^+ \rightarrow HCOOH,\ HCHO,\ CH_3OH,$$

где ПП — полупроводниковая частица, возбуждаемая квантами света с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны: $e^-$ и $h^+$ — фотогенерированные электроны в зоне проводимости ПП и дырки в валентной зоне соответственно.

Некаталитическое (одноэлектронное) восстановление $CO_2$ за счет окисления $H_2O$ в присутствии суспензий ПП возможно, если уровень зоны проводимости ПП лежит выше уровня одноэлектронного потенциала восстановления $CO_2$, а уровень валентной зоны лежит ниже уровня редокс-потенциала пары $H_2O/OH$. Первое из этих условий не выполняется ни для одного из изученных в [27] полупроводников (рис. 1), а второму — удовлетворяют только окисные ПП. Таким образом, фотовосстановление $CO_2$ в присутствии окисных ПП термодинамически возможно, если поверхность ПП является катализатором многоэлектронного восстановления $CO_2$. В случае SiC, GaP, CdS кроме этого необходимо, чтобы поверхность ПП являлась катализатором многоэлектронного окисления воды. Однако известно, что CdS не является таким катализатором [36—41]. Ранее в литературе сообщалось [36, 37] о фотокаталитическом окислении воды до кислорода при нанесении на ПП-частицу CdS окислов

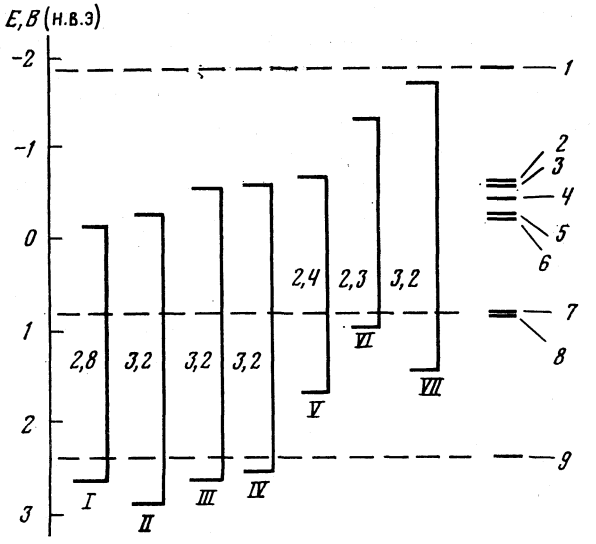



Рис. 1. Положение границ энергетических зон полупроводников (I – $WO_3$, II – ZnO, III – $TiO_2$, анатаз, IV – $SrTiO_3$, V – CdS, VI – GaP, VII – SiC) и уровней некоторых редокс-пар (*1* – $CO_2^-/CO_2$, *2* – $HCOOH/CO_2$, *3* – $CO/CO_2$, *4* – $H_2/H_2O$, *5* – $CH_4/CO_2$, *6* – C (графит)/$CO_2$, *7* – $H_2O/O_2$, *8* – $NO_2^-/NO_2$, *9* – $H_2O/OH$) при pH=7 по отношению к нормальному водородному электроду [23, 33–35]

рутения и родия, однако имеются возражения даже такому варианту осуществления процесса [38–41]. По нашим данным SiC также не является катализатором многоэлектронного окисления $H_2O$.

При сопоставлении энергетических уровней окисных ПП (рис. 1) с результатами, полученными авторами [27] при исследовании фотовосстановления $CO_2$, также возникает ряд вопросов. В частности, непонятно, почему ZnO оказался более активным фотосенсибилизатором процесса, чем $TiO_2$. Энергетический уровень электронов в зоне проводимости ZnO расположен ниже, чем в $TiO_2$, и, более того, он лежит ниже уровня редокс-потенциала пары $HCOOH/CO_2$ [33]. Поэтому мала вероятность эффективного фотовосстановления $CO_2$ до HCOOH в присутствии суспензий ZnO.

В связи с вышеизложенным мы решили изучить фотовосстановление $CO_2$ в тех же суспензионных системах, что и авторы [27]. Наши эксперименты по фотолизу водных суспензий *n*-CdS как при непрерывной продувке через реакционную смесь $CO_2$, так и в стационарных условиях при парциальном давлении $CO_2$ до 700 мм рт. ст. показали отсутствие продуктов восстановления за времена реакции до 7 ч при pH=6 в противоречии с данными работы [27]. Аналогичные результаты получены нами при использовании SiC в качестве фотосенсибилизатора (не были обнаружены метанол и формальдегид в количествах, превосходящих чувствительность метода определения), что также противоречит данным работы [27].

Эффективным восстановителем фотогенерированных дырок является сульфид натрия, однако в его присутствии идет преимущественное образование молекулярного водорода в результате фотокаталитического разложения $H_2S$. Отметим, что этот процесс осуществляется и в отсутствие SiC, правда, при фотолизе водного раствора $Na_2S \cdot 9H_2O$ полным светом ртутной лампы скорость образования $H_2$ примерно на порядок ниже.

Выше отмечалось, что процесс одноэлектронного восстановления $CO_2$ до $CO_2^-$ в присутствии суспензий изучаемых ПП-материалов невозможен. Для осуществления многоэлектронных процессов восстановления $CO_2$, когда требования к восстановительной силе электронов в зоне проводимости существенно снижаются (рис. 1), мы нанесли на поверхность SiC каталитические добавки меди и родия. Известно, что медь часто используется в качестве катода при электрохимическом восстановлении $CO_2$ [8].

При облучении полным светом ртутной лампы перемешиваемой суспензии SiC/Rh (0,12 г) с 0,5 масс.% родия в 15 мл воды, содержащей 0,14 моль/л $Na_2CO_3$ и 0,08 моль/л $Na_2S$, в течение 6 ч образовались лишь следовые количества $CH_4$ и заметные количества $H_2$ (квантовый выход ~0,01). В отсутствие $Na_2S$ продуктов восстановления $CO_2$ или $Na_2CO_3$ не наблюдалось. Модифицированные металлической медью суспензии SiC (содержание меди от 0,3 до 3 масс.%) вели себя аналогично. Таким образом, фотолиз указанных систем приводит преимущественно к образованию молекулярного водорода.

В более поздней работе [30] сообщено, что при облучении суспензий *n*-CdS в присутствии $CO_2$ образуются муравьиная кислота и формальдегид, а также следы кислорода, водорода и метанола, тогда как метан не обнаружен. Приведенные результаты не согласуются с нашими данными. Связано это, по-видимому, с использованием авторами [30] цитратного буферного раствора, который может, в принципе, служить донором электронов вместо воды.

При использовании в фотопроцессе некоторых окисных ПП-материалов вода является одноэлектронным донором (рис. 1), и для фотовосстановления $CO_2$ необходимо подобрать подходящий катализатор формирования образующихся при этом соединений.

Для приготовления фотокатализатора *n*-$TiO_2$/Pt облучали УФ-светом водную суспензию легированного 0,4% ниобия диоксида титана (в модификации анатаза) в присутствии $K_2PtCl_6$. При этом выделяется кислород и металлическая платина осаждается на поверхности ПП-материала. Отмытый от остатков солей фотокатализатор испытывался на реакцию фоторазложения воды. За скоростью разложения воды следили по количеству образующегося $H_2$ [32]. После удаления $H_2$ суспензию несколько часов выдерживали в атмосфере $CO_2$. Затем газовую фазу откачивали, так что оставался лишь адсорбированный $CO_2$, и суспензию вновь облучали УФ-светом. На рис. 2 приведены кинетические кривые выделяющихся $H_2$ и $CH_4$. Метанол и формальдегид не были обнаружены. Прекращение образования метана через несколько часов облучения не связано с израсходованием адсорбированного $CO_2$, поскольку повторное добавление в систему $CO_2$ не приводило к дополнительному генерированию $CH_4$. Падение скорости образования $H_2$ (рис. 2) указывает на прекращение также фотокаталитического разложения воды. Связано это, вероятно, с отравлением металлического катализатора на поверхности ПП-материала в результате осаждения углеродной пленки (скорее всего, графита). Действительно, образование значительных количеств углерода наблюдалось авторами работы [29] при фотокаталитическом восстановлении карбонат-иона в присутствии $TiO_2$/Pt. Аналогичные результаты получены нами и в системах, содержащих суспензию $SrTiO_3$/Pt.

В самой первой работе [26] по восстановлению водой $CO_2$ в метан (фотосенсибилизатор — пластина из монокристаллического $SrTiO_3$) также наблюдалось быстрое отравление Pt-катализатора. Накопление углерода только на Pt-фольге (лишь при контакте которой со $SrTiO_3$ возмо-

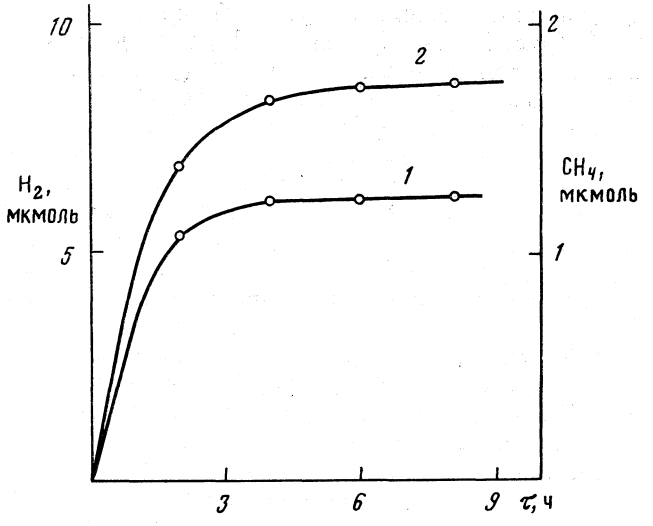



Рис. 2. Кинетика образования метана (*1*) при фотокаталитическом восстановлении $CO_2$ и водорода (*2*) при фоторазложении воды. Условия: 0,1 г $TiO_2$/Pt (0,5 масс.%) в 15 мл $H_2O$, pH=6, $T$=303±3 К

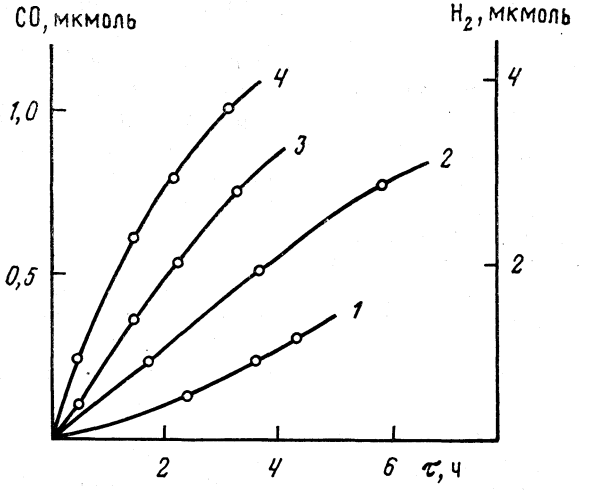



Рис. 3. Кинетика выделения CO в газовую фазу (*1–3*) и образования $H_2$ (*4*) при фотокаталитическом восстановлении $CO_2$ при 307 (*1*), 323 (*2*), 339 К (*3*, *4*), точность поддержания температуры ±0,5 К. Условия: 0,1 г $SrTiO_3$/Pt/Ru в 20 мл $H_2O$, pH=6

жен фотопроцесс) авторы работы [26] связывают с тем, что восстановительные реакции окислов углерода проходят с участием металла. Согласие наших данных с результатами работы [26] показывает, что суспензии ПП-материалов с каталитическими добавками ведут себя точно так же, как и монокристаллические образцы в контакте с металлической фольгой. Квантовый выход $CH_4$ составляет лишь несколько десятых процента в расчете на перенесенный электрон.

Доля фотогенерированных электронов, расходуемых на восстановление $CO_2$ (часть электронов акцептируется протонами среды с образова-

нием $H_2$), существенно зависит от условий проведения процесса. Так, если при pH=6 (рис. 2) на образование $H_2$ расходуется примерно вдвое больше электронов, чем на образование $CH_4$ (расход на осаждение графита не контролировался), то в более щелочной среде большая часть электронов захватывается адсорбированным $CO_2$. При замене Pt-катализатора на Ag в этой же системе начальные скорости генерирования газообразных продуктов относились как 1 : 15 : 7 для $CH_4$, CO и $H_2$ соответственно, т. е. на образование $CH_4$ расходовалось примерно вдвое меньше электронов (на каждую молекулу $CH_4$, образовавшуюся из $CO_2$, необходимо 8 электронов), чем на образование $H_2$ (2 электрона), тогда как в CO-канал уходило вдвое больше электронов, чем в $H_2$-канал.

Аналогичные результаты получены нами и на суспензиях $SrTiO_3$/M с содержанием 0,5 масс.% осажденных катализаторов. Так, в присутствии фотокатализатора $SrTiO_3$/Pt при pH=6 начальные скорости образования $CH_4$ и $H_2$ были сравнимы, тогда как в присутствии $SrTiO_3$/Rh они относились как 1 : 250. Это подтверждает высокую каталитическую активность Rh в формировании $H_2$. Разумеется, количество адсорбированного $CO_2$ также вносит свой вклад в соотношение скоростей по различным каналам. Продукт двухэлектронного восстановления $CO_2$ — монооксид углерода — в этих случаях не наблюдался. При использовании же фотокатализатора $SrTiO_3$/Pt/Ru, содержащего на поверхности ПП-материала два металлических катализатора, начальные скорости образования $CH_4$, $H_2$ и CO относились как 1 : 1,2 : 6, т. е. преимущественно образовывался CO. На рис. 3 приведены кинетические кривые генерирования CO при фотокаталитическом восстановлении $CO_2$ в присутствии $SrTiO_3$/Pt/Ru в зависимости от температуры реакционной смеси. При получении этой зависимости суспензия облучалась сначала при температуре 307 K в течение 5 ч, затем образец выдерживался в течение 15 ч при комнатной температуре и вновь подвергался фотолизу при другой температуре.

По температурной зависимости (при $T>295$ K) скорости образования CO можно оценить кажущуюся энергию активации этого процесса ~8 ккал/моль, хотя изменение скорости генерирования других продуктов при варьировании температуры незначительно. Скорости образования $H_2$ и $CH_4$, полученные на одном образце при различных температурах, меняются симбатно (рис. 4) на фоне постепенного снижения активности по мере отравления катализатора осаждающимся углеродом, чего нельзя сказать о скорости образования CO. Кроме того, в самом начале процесса в присутствии этого фотокатализатора кинетика накопления CO имеет *S*-образный вид (рис. 3, кривая *1*). Это связано, по нашему мнению, с существованием дополнительного канала образования CO (помимо фотовосстановления $CO_2$) на $SrTiO_3$/Pt/Ru путем взаимодействия поверхностного углерода с диоксидом углерода.

Таким образом, фотокаталитическое восстановление $CO_2$ в присутствии окисных ПП-материалов требует участия катализатора формирования продукта многоэлектронного восстановления (как и в случае фоторазложения воды [32]). Для использования в качестве фотосенсибилизаторов ПП-материалов, не способных к одноэлектронному окислению воды (но способных термодинамически к многоэлектронному окислению), необходимо, кроме того, подобрать соответствующий катализатор формирования молекулярных продуктов многоэлектронного окисления воды. Только в этом случае вода может служить поставщиком водорода для восстановления $CO_2$, в противном случае необходимо использовать другие доноры водорода.

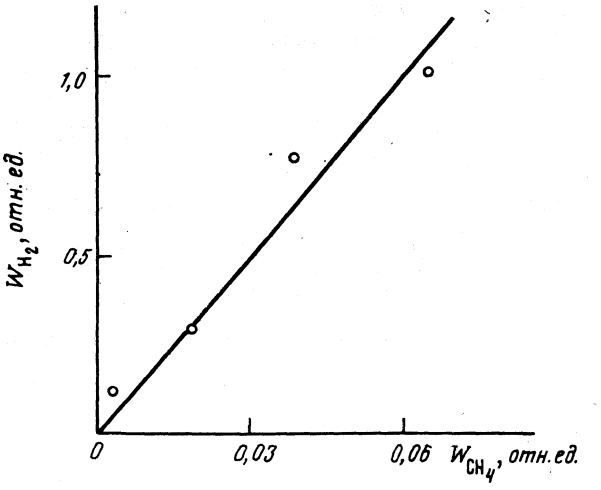



Рис. 4. Зависимость скорости образования $H_2$ от скорости генерирования $CH_4$. Условия см. рис. 3

**Список литературы**


1. *Бэр А.* // Катализ в $C_1$-химии/Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. С. 159–197.
2. *Паушкин Я. М., Жоров Ю. М., Лапидус А. Л., Горлов Е. Г.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 374.
3. *Соколовский В. Д., Юрьева Т. М., Матрос Ю. Ш. и др.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 15.
4. *Behr A.* // Angew. Chem. Ind. Ed. Engl. 1988. V. 27. № 5. P. 661.
5. *Sullivan B. P.* // Platinum Metals Rev. 1989. V. 33. № 1. P. 2.
6. *Шилов А. Е.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 521.
7. *Burch R., Chappell R. J.* // Appl. Catal. 1988. V. 45. № 1. P. 131.
8. Catalytic Activation of Carbon Dioxide/Ed. by W. M. Ayers; ACS Symposium, Series 363; American Chemical Society. Washington. DC. 1988. 212 p.
9. *Cook R. L., MacDuff R. C., Sammells A. F.* // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 6. P. 1320.
10. *Meyer T. J.* // Acc. Chem. Res. 1989. V. 22. № 5. P. 163.
11. *Itoh H., Saito T., Shibue T., Kikuchi E.* // Chem. Lett. 1989. № 1. P. 141.
12. *Бендерский В. А., Кривенко А. Г.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1395.
13. *Ефимов О. Н., Стрелец В. В.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 228.
14. *Summers D. P., Frese K. W.* / Langmuir. 1988. V. 4. № 1. P. 51.
15. *Collin J. P., Savage J. P.* // Coord. Chem. Rev. 1989. V. 93. № 2. P. 245.
16. *Халман М.* // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа/Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. С. 549–578.
17. *Ogura K.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 11. P. 2749.
18. *Yoneyama H., Sugimura K., Kuwabata S.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 249. № 1–2. P. 143.
19. *Ikeda S., Saito Y., Yoshida M. et al.* // Ibid. 1989. V. 260. № 2. P. 335.
20. *Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. № 2. P. 56.
21. *Maidan R., Willner I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 25. P. 8100.
22. *Thampi K. R., Kiwi J., Grätzel M.* // Nature. 1987. V. 327. № 6122. P. 506.
23. *Grant J. L., Goswami K., Spreer L. O. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. № 9. P. 2105.
24. *Ishida H., Tanaka K., Tanaka T.* // Chem. Lett. 1988. № 2. P. 339.
25. *Willner I., Mandler D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 4. P. 1330.
26. *Hemminger J. C., Carr R., Somorjai G. A.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. № 1. P. 100.
27. *Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K.* // Nature. 1979. V. 227. P. 637.
28. *Eggins B. R., Irvine J. T. S., Murphy E. P., Grimshaw J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 16. P. 1123.

29. *Rophael M. W., Malati M. A.* // Ibid. 1987. № 18. P. 1418.
30. *Aliwi S. M., Al-Jubori K. F.* // Solar Energy Materials. 1989. V. 18. № 3–4. P. 223.
31. *Мержанов А. Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок. Препринт. Черноголовка, 1989. 93 с.
32. *Джабиев Т. С.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 901.
33. *Gerischer H.* // Angew. Chem. Ed. Engl. 1988. V. 27. № 1. P. 63.
34. *Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. С. 102.
35. *Manivannan A., Fujishima A., Subba Rao G. V.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988. B. 92. № 12. S. 1522.
36. *Dimitrijevic N. M., Grätzel M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6565.
37. *Mills A., Williams G.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. № 8. P. 606.
38. *Meissner D., Memming R., Kastening B., Bahnemann D.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 127. № 5. P. 419.
39. *Lauermann I., Meissner D., Memming R.* // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. № 1–2. P. 45.
40. *Meissner D., Memming R., Kastening B.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 12. P. 3476.
41. *Hayes R., Freeman P. A., Mulvaney P. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. № 3. S. 231.

Академия наук СССР
Институт структурной макрокинетики
Черноголовка

Поступила в редакцию
12.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

УДК 577.323.4

© 1991 г.

*Козлов А. Г., Кузнецов И. А.*

# ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИРИБОГУАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ИЗОИОННЫХ РАСТВОРАХ: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА

Методами кругового дихроизма, спектрофотометрии, кондуктометрического и потенциометрического титрования исследованы водные растворы K поли(G), а также ионизованные растворы $H^+$ поли(G) в диапазоне концентраций $c_p = 2 \cdot 10^{-5} \div 4 \cdot 10^{-3}$ М. Предположено, что в изоионных растворах поли(G) обладает упорядоченной структурой и находится в двухцепочечной конформации. Показано, что нейтрализация изоионных растворов щелочью приводит к конформационному переходу из двухцепочечной в четырехцепочечную форму. Особенности возможного перехода рассмотрены на основе кривых потенциометрического и кондуктометрического титрования, а также изменения спектров кругового дихроизма в процессе нейтрализации.

Согласно рентгеноструктурным [1, 2] и электронно-микроскопическим [3] данным, полирибогуаниловая кислота в нейтральной среде существует в виде четырехспиральной структуры. Возможность образования двойной спирали продемонстрирована как в условиях кислой [3—7], так и нейтральной среды — при комнатных [8, 9] и повышенных [3] температурах; а также для метилзамещенных производных поли(G) [6]. Не исключается возможность существования упорядоченной одноцепочечной структуры [10, 11]. Исследование указанных конформаций осложняется наличием метастабильных состояний, которые медленно переходят в ту или иную стабильную форму [3, 11].

Интересным в связи с этим представляется изучение полирибогуаниловой кислоты в изоионном состоянии. Изоионные растворы ДНК [12] и некоторых синтетических полирибонуклеотидов [13, 14] характеризуются тем, что в качестве противоионов содержат только ионы гидроксония, количество которых эквивалентно количеству оснований соответствующего полинуклеотида. Исследование кривых потенциометрического и кондуктометрического титрования изоионных растворов поли(A) [13] и поли(C) [14] позволило обнаружить участки, соответствующие трем протонированным структурам: одноцепочечной, а также полностью и полу-

протонированной двухцепочечным. Были оценены кажущиеся константы диссоциации этих структур.

В данной работе исследована вторичная структура полирибогуаниловой кислоты в изоионных растворах.

## Экспериментальная часть

Использовали калиевую соль поли(G) производства НПО «Вектор» (Новосибирск) с молекулярной массой 300 тыс. Дальтон. Исходный препарат растворяли в деионизованной воде ($c$=1 мг/мл), при необходимости раствор разбавляли. Концентрацию полинуклеотида определяли спектрофотометрически в фосфатном буфере pH=7,0; $\varepsilon_{254}$=9800 $M^{-1}\cdot см^{-1}$ [10].

Для получения изоионного раствора, водный раствор К поли(G) ($c_p=2{,}1\cdot10^{-3}$ М) фильтровали через колонку со смешанным слоем ионитов (1 : 1): КУ 2×8 в $H^+$-форме и АВ-17 в $OH^-$-форме. В результате pH раствора изменялся от 6,4 в исходном до 3,2 в изоионном растворе, а концентрация поли(G) не изменялась, что подтверждено результатами потенциометрического титрования изоионного раствора щелочью.

Для определения концентраций ионов $K^+$ и $Na^+$ в исследуемых растворах использовали метод фотометрии пламени. Измерения проводили на приборе FLAPHO-4 (ГДР). Если в исходном растворе по отношению к содержанию нуклеинового фосфора обнаружено около 70% ионов $K^+$ и 30% ионов $Na^+$, то в изоионном – ионы $K^+$ полностью отсутствуют, а содержание $Na^+$ не превышает 0,3%.

Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование исследуемых растворов проводили по методикам, описанным ранее [12–14]. Для приготовления растворов солей использовали твердые соли квалификации «ос.ч.».

Спектры кругового дихроизма (КД) снимали на дихрографе J-500 с фирмы «Jasco» (Япония); спектры поглощения – на спектрофотометре СФ-16 (СССР). В работе использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0,01–1 см, в зависимости от концентрации полинуклеотида. Седиментационный анализ проводили для растворов поли(G) с $c_p=(2\text{–}4)\cdot10^{-5}$ М при 60 тыс. об/мин и 20° С. Резкие границы седиментации для разных форм поли(G) свидетельствуют о низкой степени дисперсности препаратов.

## Обсуждение результатов

*Спектры поглощения.* На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов: исходной К поли(G) в воде, в фосфатном буфере pH=7,0 и изоионного раствора при двух различных концентрациях. В целях сравнения приведен также спектр водного раствора поли(G) при pH=12,15 из работы [5].

Спектры нейтральных водного и буферного растворов поли(G) совпадают и хорошо согласуются со спектрами, полученными для низких концентраций поли(G) в нейтральных средах [5, 15]. Следует отметить отсутствие зависимости от концентрации. «Нейтральные» спектры двух различных концентраций поли(G) практически идентичны (рис. 1, *а* и 1, *б*). То же можно сказать и о спектрах поглощения изоионных растворов, приведенных на этих же рисунках. Однако в этом случае несколько изменяется сам характер спектров: увеличивается поглощение в области 260–280 нм, а минимум сдвигается с 224 и 228 нм. Такие изменения отмечены для подкисленных растворов поли(G) [5]. Можно предположить, что увеличение поглощения связано с разрушением упорядоченной структуры, существующей в нейтральной среде. Однако для поли(G), денатурированной в щелочной среде, гиперхромный эффект существенно больше и лежит в диапазоне $h_{270}$=1,5÷1,7 [5, 15], тогда как отношение поглощений изоионного и нейтрального растворов при 270 нм равно 1,25. Поэтому можно говорить о существовании упорядоченной структуры со стэкингом оснований для «кислых» форм поли(G).

*Спектры кругового дихроизма.* На рис. 2 представлены спектры кругового дихроизма растворов поли(G) в различных условиях. Спектр изо-

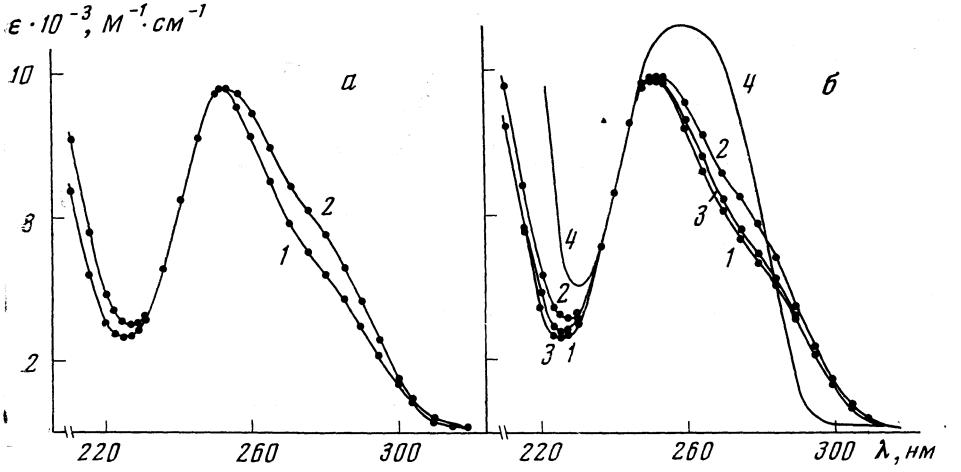



Рис. 1. Спектры поглощения растворов поли(G) при концентрациях нуклеинового фосфора $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ М (*а*) и $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ М (*б*): *1* – К поли(G) в деионизованной воде, *2* – изоионный раствор ($H^+$ поли(G)), *3* – К поли(G) в фосфатном буфере, pH=7,0, *4* – водный раствор поли(G) при pH=12,5 из работы [5]

ионного раствора (рис. 2, *а*) характеризуется отрицательной полосой в области 270–300 нм с минимумом при 283 нм и двумя положительными полосами: большей в диапазоне 240–260 нм с максимумом при 252 нм и меньшей – в диапазоне 215–240 нм с максимумом при 223 нм. Такие спектры получены для подкисленных растворов поли(G) как в присутствии, так и в отсутствие поддерживающего электролита [3, 16, 17], однако они характеризуются в 1,5–3 и в 2,5–10 раз меньшими значениями эллиптичности в областях 250 и 280 нм соответственно. В целях сравнения они приведены на рис. 2, *а*. Если исходить из представлений, согласно которым длинноволновая область спектров КД чувствительна в основном к изменениям геометрии спиральной структуры, а амплитуда полосы в области 250–260 нм характеризует долю оснований, участвующих в стэкинг-взаимодействии [18], то следует заключить, что для поли(G) в изоионном состоянии «кислая» структура выражена наиболее четко. Эта форма устойчива в течение длительного времени. Об этом свидетельствует неизменность спектров КД растворов, хранившихся в течение месяца при 4° С.

Спектры водного и буферного растворов исходной поли(G) (рис. 2, *б*) совпадают и характеризуются положительной эллиптичностью в области 245–300 нм с двумя максимумами: большим при 258 нм и слабо выраженным при 288 нм, а также отрицательной полосой с минимумом при 236 нм. Эти спектры резко отличаются от «кислых» спектров и практически полностью совпадают со спектрами, полученными в нейтральной среде как в присутствии [11, 16, 17], так и в отсутствие [3, 9, 17] поддерживающего электролита. Их приписывают четырехспиральной структуре поли(G), что было непосредственно продемонстрировано методом электронной микроскопии [3]. Взаимодействие ионов $Cu^{2+}$ с N(7) атомами гуанина [19], которые участвуют в образовании четырехцепочечной структуры [1, 2], должно приводить к разрушению этой структуры. Для спектра КД поли(G) в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ н. $CuSO_4$ характерна практически полная потеря эллиптичности в области 240–300 нм (рис. 2, *б*).

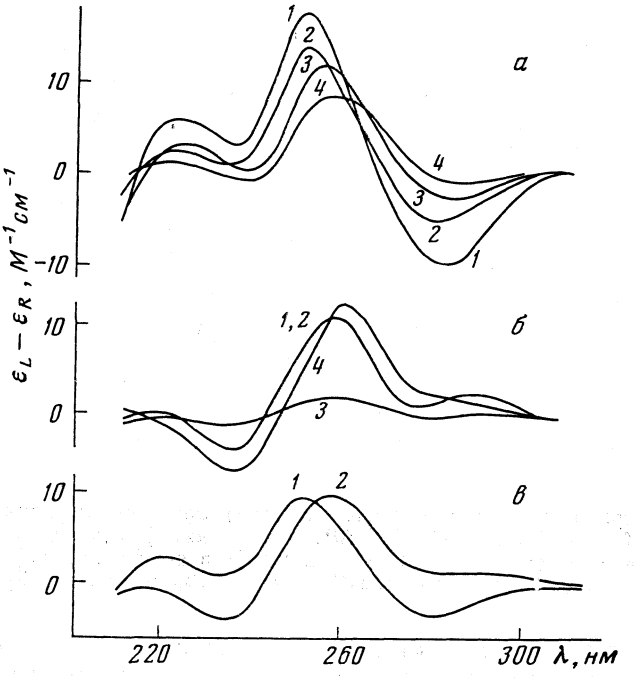



Рис. 2. КД-спектры поли(G) в различных условиях: *а* – в кислой среде: *1* – изоионный раствор (pH=3,2), *2* – К поли(G) в $3 \cdot 10^{-3}$ М HCl (через 60 мин после добавления кислоты), *3* – водный раствор, pH=3,3 [17], *4* – водный раствор, pH=2,8 в присутствии 0,03 М NaCl [16]; *б* – в нейтральной среде: *1* – К поли(G) в деионизованной воде, *2* – в фосфатном буфере, pH=7,0, *3* – водный раствор в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ н. $CuSO_4$, *4* – $H^+$ поли(G), нейтрализованный щелочью до $r$=1,21; *в* – $H^+$ поли(G) в присутствии поддерживающего электролита NaCl концентрации 0,5 (*1*) и 0,9 М (*2*)

Отмечено [17], что наличие ионов $K^+$ в количестве 0,1 М стабилизирует четырехспиральную конформацию и препятствует ее переходу в «кислую» форму при понижении pH раствора до 3,4. Следовательно, добавление поддерживающего электролита к изоионному раствору может создать благоприятные условия для образования мультиспирали. Тем не менее, в присутствии 0,5 М NaCl (рис. 2, *в*) поли(G) по-прежнему характеризуется «кислым» спектром, который лишь незначительно изменяется в сторону «нейтрального» в течение двух часов после добавления соли к изоионному раствору. Однако в присутствии 0,9 М NaCl поли(G) сразу переходит в четырехцепочечную конформацию (рис. 2, *в*).

В пользу существования упорядоченной вторичной структуры в изоионном растворе, отличной от структуры в нейтральной среде, свидетельствуют и результаты седиментационного анализа, проведенного для $2 \cdot 10^{-5}$ М растворов $H^+$ поли(G), исходной К поли(G) в воде и в фосфатном буфере (pH=7,0), $S_{20}$=7,6; 14,7; 14,9 соответственно. Если предположить, что коэффициенты трения для молекулы поли(G) в кислой и нейтральной среде существенно не различаются, то, согласно рассчитанным коэффициентам седиментации, молекулярная масса «кислой» формы в два раза меньше, чем «нейтральной», что хорошо согласуется с результатами, приведенными ниже.

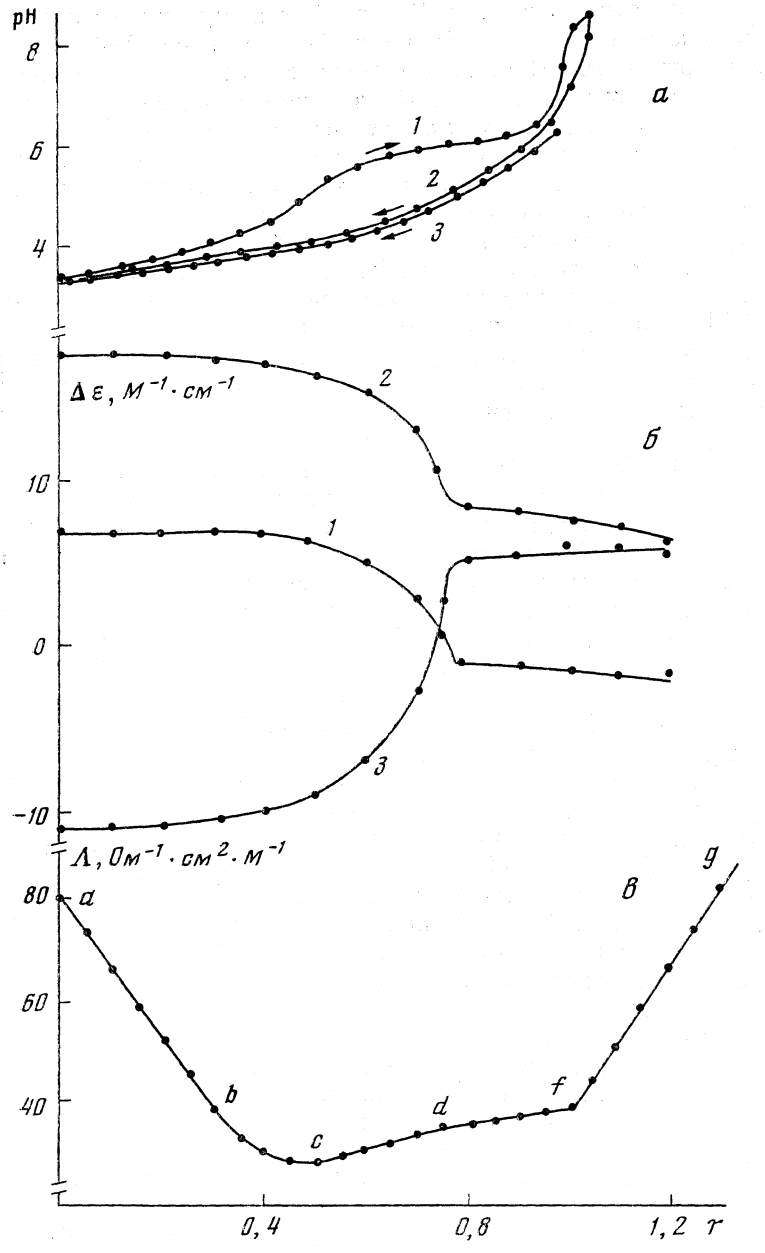



Рис. 3. Изменения pH (*а*), Δε (*б*) и эквивалентной электропроводности Λ (*в*) в зависимости от *r*: *а* – потенциометрическое титрование: *1* – $H^+$ поли(G) раствором 0,04 М NaOH, *2* – обратное титрование кислотой от $r=1{,}05$, *3* – титрование водного раствора К поли(G), исходный pH=6,2, 0,05 М, HCl; *б* – изменение интенсивностей полос кругового дихроизма 223 (*1*), 252 (*2*) и 283 нм (*3*) при титровании $H^+$ поли(G) раствором 0,04 М NaOH; *в* – кондуктометрическое титрование $H^+$ поли(G) растворм 0,04 М NaOH

*Кислотно-основные свойства.* На рис. 3, *а* представлены кривые потенциометрического титрования $H^+$поли(G) растворов 0,04 н. раствором NaOH в координатах pH от $r$, где $r$ — количество эквивалентов щелочи, добавленное на моль оснований. Кривая имеет два перегиба при $r$=0,5 и $r$=1,0. Значение $r$, наблюдаемое для второго перегиба, свидетельствует об одинаковом содержании в изоионном растворе ионов гидроксония и нуклеинового фосфора, концентрация которого определялась спектрофотометрически. Это, в частности, позволяет использовать алкалиметрический метод для определения концентрации поли(G).

Наличие промежуточных перегибов на кривых потенциометрического титрования объясняли существованием протонированных групп двух (для $H^+$ ДНК [12]) и трех (для $H^+$ поли(A) и $H^+$ поли(C) [13, 14]) типов, имеющихся в изоионной структуре этих полинуклеотидов и характеризующихся различными константами связывания иона гидроксония. Для всех указанных случаев отмечали полную обратимость кривых титрования.

В случае $H^+$поли(G) обратимость кривой титрования наблюдается лишь для степеней нейтрализации изоионного раствора щелочью не выше 0,5. При больших степенях нейтрализации кривые обратного титрования 0,05 М раствором HCl не совпадают с кривой прямого титрования. На рис. 3, *а* представлена кривая обратного титрования $H^+$поли(G), нейтрализованной щелочью до $r$=1,05. Она совпадает с кривой титрования исходного водного раствора K поли(G) раствором 0,05 М HCl. Поскольку раствор исходной соли характеризуется «нейтральным» спектром КД, можно предположить, что в процессе нейтрализации $H^+$поли(G) щелочью в интервале $r$=0,5÷1,0 происходит переход «кислой» формы в «нейтральную» четырехспиральную конформацию. Доказательством этому могут служить спектры кругового дихроизма, снятые в процессе щелочного титрования $H^+$поли(G). На рис. 3, *б* показаны зависимости $\Delta\varepsilon$ от количества добавленной на моль оснований щелочи. Видно, что резкое изменение происходит в интервале $r$=0,5÷0,75. При больших значениях $r$ (вплоть до pH=10,0) спектр практически не изменяется. На рис. 2, *б* представлен спектр КД для $r$=1,21. Он очень похож на спектр водного раствора исходной соли, хотя несколько отличается большей интенсивностью отрицательной полосы с минимумом при 236 нм и сглаживанием положительной полосы при 288 нм.

С другой стороны, добавление к исходному растворму 0,05 М HCl до концентрации 0,003 М вызывает заметные изменения «нейтрального» спектра КД в сторону «кислого» лишь через 60 мин (рис. 2, *а*). Таким образом, гистерезис на кривых потенциометрического титрования $H^+$поли(G) (рис. 3, *а*) объясняется, по-видимому, малой скоростью перехода «нейтральной» конформации в упорядоченную «кислую» структуру.

На рис. 3, *в* представлены результаты кондуктометрического титрования изоионного раствора поли(G) в виде зависимости эквивалентной электропроводности раствора $\Lambda$ от $r$. Она напоминает кривую кондуктометрического титрования изоионного раствора $H^+$ДНК [20], и ее также можно разбить на несколько участков. На участке *abc* происходит понижение $\Lambda$, что, по-видимому, связано с резким уменьшением количества свободных ионов гидроксония (участок *ab*) и ионов гидроксония, диссоциирующих в процессе увеличения степени нейтрализации (участок *bc*).

Следует отметить, что величина линейного участка в единицах $r$ составляет 0,3 и соответствует концентрации свободных ионов гидроксония,

рассчитанной исходя из значения pH изоионного раствора, равного 3,2 ($c_p=2{,}1\cdot10^{-3}$ М).

При отношении количества добавленной щелочи к количеству нуклеинового фосфора 0,5 (точка $c$), что соответствует первому перегибу на кривой потенциометрического титрования, электропроводность начинает постепенно линейно возрастать вплоть до $r=1{,}0$, причем участок $cdf$ имеет в точке $d$ ($r=0{,}75$) излом, который соответствует окончанию изменений в спектрах КД. Линейные участки $cd$ и $df$ были обработаны по методу наименьших квадратов. Тангенсы углов наклонов равны 26,0±1,7 и 15,7±1,7 соответственно. Проверка по критериям Фишера и Стьюдента [21] показала, что расхождение между значениями тангенсов углов наклонов этих участков статистически значимо при доверительной вероятности 0,95.

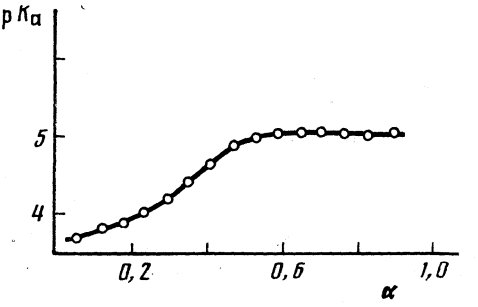


Рис. 4. Изменение $pK_a$ в процессе нейтрализации $H^+$ поли(G) раствором 0,04 М NaOH, $\alpha$ – степень нейтрализации

Можно предположить, что рост $\Lambda$ на участке $cdf$ связан лишь с увеличением концентрации ионов $Na^+$, а $OH^-$-ионы, поступающие в раствор вместе с ионами $Na^+$, взаимодействуют с протонами, которые сильно связаны изменяющейся в результате конформационного перехода структурой, и практически отсутствуют в растворе в свободном состоянии. Подтверждением этому служит зависимость величины кажущейся $pK_a$ от степени нейтрализации $\alpha$ (рис. 4), которая рассчитана из кривых потенциометрического титрования, согласно формуле

$$pK_a=pH-\lg\frac{\alpha c+[H^+]}{c(1-\alpha)+[H^+]}, \qquad (1)$$

где $c$ – концентрация титруемой группы, $[H^+]$ – концентрация ионов $H_3O^+$, рассчитанная из измерений pH при данной степени нейтрализации, а $\alpha=V/V'$ – степень нейтрализации, определяемая отношением объема добавленной щелочи ($V$) к объему титруемого раствора ($V'$), соответствующему $r=1$ [12, 13].

Из рис. 4 видно, что с ростом степени нейтрализации значение $pK_a$ увеличивается, причем зависимость не является линейной. Попытка разбиения кривой титрования на два или три участка ($r=0{,}5$ и $r=0{,}75$), также не дает линейных зависимостей $pK_a$ от $r$, как это было в случае $H^+$ДНК [12] или $H^+$поли(А) [13]. Это еще раз свидетельствует о том, что в процессе нейтрализации (в отличие от изоионных растворов ДНК и поли(А)) $H^+$поли(G) претерпевает конформационный переход.

Возвращаясь к результатам кондуктометрического титрования, отметим, что дальнейшее уменьшение наклона зависимости $\Lambda$ от $r$ на участке $df$ может, помимо вышеуказанных причин, объясняться захватом ионов $Na^+$ образующейся четырехспиральной структурой. Согласно [22], ионы $Na^+$ лучше, чем другие одновалентные ионы, встраиваются внутрь мультиспирали, взаимодействуя с O(6) карбонильными группами гуанинов.

На участке $fg$ ($r>1{,}0$) электропроводность резко линейно возрастает

за счет увеличения в растворе концентрации ионов $Na^+$ и $OH^-$. Наклон на этом участке соответствует наклону в экспериментах по титрованию деионизованной воды щелочью.

Таким образом, данные КД, а также потенциометрического и кондуктометрического титрования хорошо согласуются между собой и свидетельствуют в пользу предположения о структурном переходе в процессе нейтрализации изоионного раствора поли(G) щелочью.

Согласно рентгеноструктурным данным Циммермана [4] и электронно-микроскопическим данным Варшавского с соавт. [3], поли(G) в кислой среде существует в виде двухцепочечной структуры. Типы водородного связывания не уотсон-криковского типа, возможные между основаниями такой структуры, рассматриваются в работе [3]. Заслуживает внимания модель III, в которой спаривание происходит за счет взаимодействия протонированных N(7) атомов гуанина с O(6) карбонильными группами. Модель с таким типом спаривания, включающем два протона, предложена для поли N(1)-метилG, не способной образовывать структуры, включающие N(1) атом гуанина [6]. В кислой среде эта структура обладает чрезвычайной устойчивостью и не разрушается при нагревании вплоть до 100° С.

Однако для изоионного раствора поли(G) от такой модели, видимо, следует отказаться, так как pH раствора $H^+$ поли(G) достаточно низок и предполагает, что приблизительно 30% кислотных групп диссоциировано. Об этом же свидетельствует отрицательный наклон участка *ab* на кривой кондуктометрического титрования, аналогично случаю титрования $H^+$ ДНК [20]. При включении протонов в сильное водородное связывание или ионное взаимодействие, как в случае $H^+$ поли(A), добавление в раствор щелочи вызывало бы постепенное увеличение электропроводности [13]. Кроме того, образование четырехцепочечной структуры потребовало бы полного разрушения двойной спирали, а это, в свою очередь, возможно (учитывая высокие значения $pK_a$) лишь при значениях $r$, близких к единице. В нашем случае, согласно данным КД, структурный переход происходит в диапазоне $r=0{,}5 \div 0{,}75$.

Более вероятной, по-видимому, является модель, предложенная Пошоном и Михельсоном [5] и рассмотренная в качестве наиболее приемлемой Варшавским с соавт. [3]. Она предполагает образование водородных связей между группами N(1)H и O(6) комплементарных оснований, в то время как атомы N(7) остаются снаружи и способны легко протонироваться. Образование аналогичной структуры отмечено для поли N(2)-диметилгуаниловой кислоты [7], которая не способна к существованию в виде четырехцепочечной структуры. Характерно, что в спектрах КД для этого полинуклеотида появляется отрицательная полоса в области 270—300 нм, а максимум положительной полосы смещен в сторону 250 нм.

Если предположить, что такая структура существует в изоионном растворе, то переход ее в четырехспиральную форму в процессе нейтрализации можно представить схемой, согласующейся с данными КД, потенциометрического и кондуктометрического титрования (рис. 5).

После нейтрализации половины протонов, связанных с N(7) атомами гуанина, появляется возможность для перестройки водородных связей и образования двухцепочечной структуры по типу четырехцепочечной. То есть происходит разрыв одной связи N(1)H—O(6) и формирование новой связи N(2)H—N(7). На этом этапе и наблюдаются особо заметные изменения спектров КД, а также точки перегиба на кривых потенциометрического и кондуктометрического титрования. Дальнейшее удаление прото-

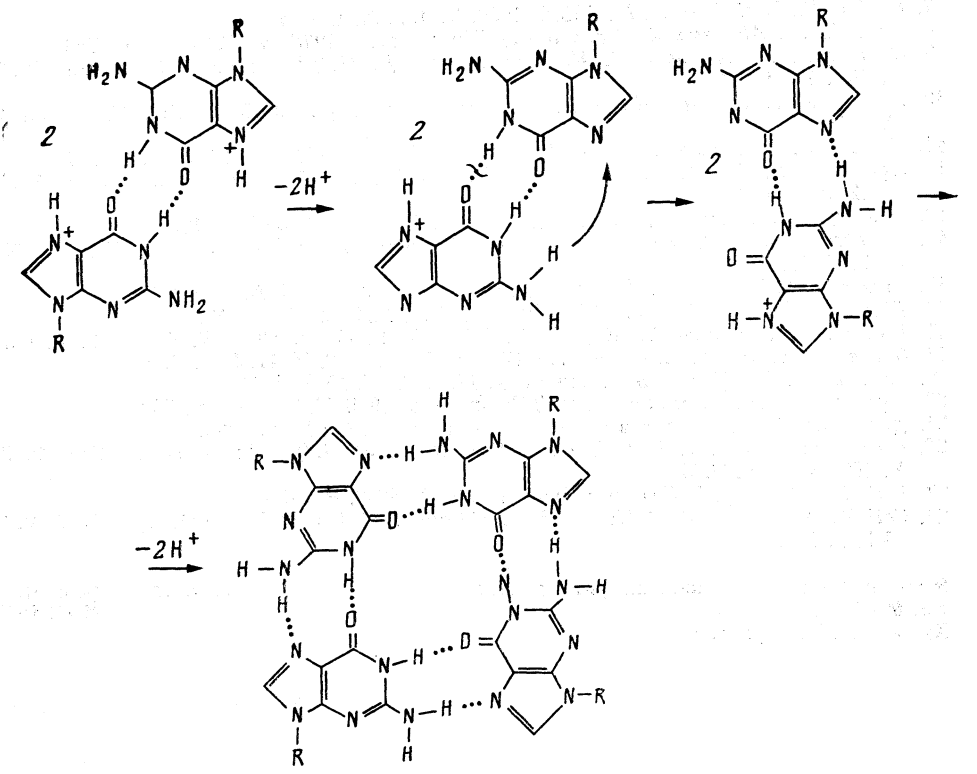


Рис. 5. Возможная схема структурных превращений поли(G) в процессе щелочного титрования изоионного раствора

нов открывает возможность объединения пары двухцепочечных молекул в одну четырехцепочечную.

Полученные нами данные и сделанные на основе их заключения согласуются с предположениями Варшавского с соавт. [3, 9] о структурных переходах, происходящих с поли(G) при понижении pH среды или повышении температуры. Тем не менее, для полного выяснения вопроса о конформационных возможностях поли(G), по-видимому, необходимы дополнительные исследования. Например, нельзя полностью исключить возможность образования двухспиральной структуры с N(2)H—N(3) типом водородного связывания между основаниями. Согласно рентгеноструктурным данным, такие взаимодействия отмечены для кристаллов дигидрата гидрохлорида гуанина [23] и кристаллов $Na^+$d(CpG), полученных из кислых растворов [24].

## Список литературы


1. *Arnott S., Chandrasekaran R., Marttila S. M.* / Biochem. J. 1974. V. 141. № 2. P. 537.
2. *Zimmerman S. B., Cohen G. H., Davies D. R.* // J. Mol. Biol. 1975. V. 92. № 2. P. 181.
3. *Лесник Е. А., Кочкина И. М., Тихоненко А. С., Варшавский Я. М.* // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. № 4. С. 820.
4. *Zimmerman S. B.* // Biopolymers. 1975. V. 14. № 4. P. 889.
5. *Pochon F., Michelson A. M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1965. V. 53. № 6. P. 1425.
6. *Pochon F., Michelson A. M.* // Biochim. Biophys. Acta. 1967. V. 145. № 2. P. 321.

7. *Pochon F., Michelson A. M.* // Ibid. 1969. V. 182. № 1. P. 17.
8. *Yamada A., Akasaka K., Hatano H.* // Biopolymers. 1978. V. 17. № 1. P. 749.
9. *Лесник Е. А., Маслова Р. Н., Варшавский Я. М.* // Молекуляр. биология. 1976. Т. 10. № 1. С. 114.
10. *Englander J. J., Kallenbach N. R., Englander S. W.* // J. Mol. Biol. V. 63. № 1. P. 153.
11. *Howard F. B., Frazier J., Miles H. T.* // Biopolymers. 1977. V. 16. № 4. P. 791.
12. *Кузнецов И. А., Филиппов С. М., Хамизов Р. Х.* // Молекуляр. биология. 1978. Т. 12. № 4. С. 748.
13. *Кузнецов И. А., Воронцова О. В.* // Там же. 1984. Т. 18. № 4. С. 1032.
14. *Сулейманова Р. С., Аполонник Н. В., Кузнецов И. А.* // Биофизика. 1987. Т. 32. № 3. С. 413.
15. *Fresco J. R., Massoulie J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 9. P. 1352.
16. *Thiele D., Guschlbauer W.* // Biopolymers. 1971. Т. 10. № 1. P. 143.
17. *Wolfe F. H., Oikawa K., Kay C. M.* // Can. J. Biochem. 1969. V. 47. № 6. P. 637.
18. *Greve J., Maestre M. F., Hosoda J.* // Biochemistry. 1978. V. 17. № 5. P. 887.
19. *Сорокин В. А.* // Молекуляр. биология. 1988. Т. 22. № 4. С. 1590.
20. *Кузнецов И. А., Филиппов С. М.* // Биофизика. 1979. Т. 24. № 4. С. 542.
21. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.
22. *Pinnavaia T. J., Marshall C. L., Mettler C. M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 11. P. 3625.
23. *Iball J., Wilson H. R.* // Nature. 1963. V. 198. № 4886. P. 1193.
24. *Coll M., Solans X., Font-Altaba M., Subirana J. A.* // J. Mol. Struct. Dyn. 1987. V. 4. № 5. P. 797.

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

Поступила в редакцию
21.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

УДК 577.3

© 1991 г.

*Надточенко В. А., Рубцов И. В.*

# КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ ФЕОФИТИНА *a* И АСКОРБАТА В СУСПЕНЗИИ ЛИПОСОМ

В суспензии липосом исследована кинетика рекомбинации ион-радикала феофитина ($ФФ^{\dot{-}}$), локализованного в мембране липосом с гидрофильным радикалом аскорбата ($A^{\dot{-}}$), растворенным во внутреннем водном объеме липосом. Установлено, что кинетика рекомбинации носит неэкспоненциальный характер и хорошо описывается законом $t^{-1/2}$. Кинетика описывается в рамках модели, в которой рекомбинация определяется медленным диффузионным движением $ФФ^{\dot{-}}$ в монослое мембраны в радиальном направлении. Показано, что влияние трансмембранной разности потенциалов на реакцию рекомбинации подтверждает предложенную модель.

Проблема искусственного фотосинтеза стимулировала исследование кинетики фотохимических реакций в микрогетерогенных организованных молекулярных системах: мицеллах, липосомах, эмульсиях [1]. Ранее мы изучили в суспензиях липосом кинетику концентрационного тушения триплетного феофитина $ФФ^{т}$ [2], а также кинетику реакций тушения $ФФ^{т}$ аскорбатом $АН^{-}$ в растворе детергента тритон X-100 и в суспензии липосом [3]. Цель данной работы — исследовать кинетику рекомбинации радикалов аскорбата $A^{\dot{-}}$ и феофитина $ФФ^{\dot{-}}$, образующихся в реакции $ФФ^{т}$ с $АН^{-}$ на внутренней границе раздела липосома/вода. Особенностью этой системы является ее пространственная организация — гидрофильный радикал $A^{\dot{-}}$ свободно движется в водном внутреннем объеме липосом, тогда как гидрофобный радикал феофитина $ФФ^{\dot{-}}$ локализован во внутреннем монослое липосом. Такая организация системы определяет особые проявления в кинетике гибели радикалов.

## Экспериментальная часть

Суспензии липосом с аскорбатом $АН^{-}$ во внутреннем объеме и ФФ, встроенным в бислойную мембрану липосом, готовили по стандартной методике – быстрая инжекция этанольного раствора феофитина «*a*» с липидом в 0,5 М раствор динатриевой соли аскорбата в 50 миллимолярном буфере Трис, pH=7,4 [4]. Концентрация липида в суспензии равна 1 мМ. Затем суспензию пропускали через хроматографическую колонку, наполненную «Sephadex G-25», в результате чего внешний объем липосом освобождали от аскорбата. В водный раствор суспензии липосом также вводили дополнительно соли $Na_2SO_4$ и $K_2SO_4$. В опытах использовали динатриевую соль аскорбата производства фирмы «Serva», феофитин «*a*», полученный по стандартной методике [4], яичный лецитин, хроматографически чистый. Операции приготовления суспензии проводили в анаэробных условиях под аргоном.

В экспериментах создавали трансмембранное электростатическое поле. Для этого при приготовлении суспензии с разных сторон мембраны растворяли соли калия разной концентрации таким образом, чтобы отношение этих концентраций было равным 0,1 М/$10^{-4}$ М=$10^{3}$. Чтобы поддержать постоянной ионную силу раствора, с обе-

их сторон вводили дополнительно соль $Na_2SO_4$. Затем в суспензию вводили валиномицин в концентрации $10^{-6}$ М. Валиномицин, будучи специфическим переносчиком ионов $K^+$, приводил к поляризации мембраны. В случае, когда концентрация внутри липосом составляла $[K_2SO_4]=10^{-4}$ М и $[N_2SO_4]=0{,}1$ М, а в наружном объеме $[K_2SO_4]=0{,}1$ М и $[Na_2SO_4]=10^{-4}$ М, то возникала отрицательная разность потенциалов между наружным и внутренним объемами липосом. В противном случае, когда большая концентрация соли калия находилась внутри, наружная сторона мембраны приобретала положительный заряд относительно внутренней [5].

Импульсный фотолиз суспензии осуществляли в кварцевой вакуумируемой кювете толщиной 1 см при температуре 22±1° С излучением рубинового лазера с модуляцией добротности (энергия в импульсе 200 мДж, $\lambda=694$ нм, длительность импульса 30 нс, диаметр пучка 15 мм) либо третьей гармоникой $Nd^{3+}$ : YAG лазера ($\lambda=353$ нм, энергия в импульсе 7 мДж, длительность импульса 12 нс, диаметр пучка 1,5 мм). Способ возбуждения образца на полученные результаты не влиял.

В качестве источника зондирующего света использовали ксеноновую лампу (100 Вт) с системой светофильтров. Исследуемую спектральную полосу выделяли монохроматором. Сигнал с ФЭУ через предусилитель поступал на вход АЦП с буферной памятью системы КАМАК. Временное разрешение АЦП составляло 50 нс/точку. Кинетические кривые регистрировали в виде массива из 300 точек с усреднением в автоматическом режиме с помощью ЭВМ «Электроника-60». Приведенные кривые являются результатом усреднения по 100 сканированиям для каждого из 6 отдельно приготовленных в идентичных условиях образцов суспензий липосом. Раствор в кювете во время накопления сигнала тщательно перемешивали с целью предотвращения необратимых фотохимических превращений.

## Обсуждение результатов

Ранее нами было показано, что в реакции $ФФ^т$ с $АН^-$ образуются радикалы $ФФ^{\dot{-}}$ и $A^{\dot{-}}$ [3]

$$ФФ^т + АН^- \rightarrow [ФФ^{\dot{-}} \ldots АН^{\dot{-}}] \begin{cases} \nearrow ФФ^{\dot{-}} + A^{\dot{-}} + H^+, \\ \searrow ФФ + АН^-. \end{cases} \quad (1)$$

Несмотря на существенное перекрывание дифференциальных спектров поглощения $ФФ^т$ и $ФФ^{\dot{-}}$, экспериментально, в опытах с лазерным фотолизом, удается разделить кинетику гибели триплетного $ФФ^т$ и кинетику превращений $ФФ^{\dot{-}}$ [3]. Длина волны $\lambda=503$ нм соответствует изобестической точке в спектре $ФФ^{\dot{-}}$, а поглощение на этой длине волны определяется $ФФ^т$. Поэтому можно точно выделить поглощение $ФФ^{\dot{-}}$ из суммарной оптической плотности на длине волны $\lambda=460$ нм, обусловленное $ФФ^т$ и $ФФ^{\dot{-}}$ ($\lambda=460$ нм – положение максимума полосы поглощения $ФФ^{\dot{-}}$). Анализ кинетических кривых для этих длин волн показывает, что в условиях данных экспериментов кинетика изменения оптической плотности на длине волны 460 нм определяется в основном только $ФФ^{\dot{-}}$, начиная с момента $t>60$ мкс после лазерного импульса. Действительно, характерное время реакции (1) при концентрации $[АН^-]=0{,}5$ М не превышает 15 мкс [3], собственное время жизни $ФФ^т$ при выбранной концентрации ФФ в мембране в условиях данных экспериментов (среднее число молекул пигмента на липосому составляло 25) не превышает 40 мкс. На рис. 1 представлена кинетика спада оптической плотности $D$ ($\lambda=460$ нм). Для $t>60$ мкс этот спад обусловлен гибелью $ФФ^{\dot{-}}$. В работе [3] было показано, что обратная гибель $ФФ^{\dot{-}}$ обусловлена реакцией

$$ФФ^{\dot{-}} + A^{\dot{-}} \xrightarrow{H^+} ФФ + АН^-. \quad (2)$$

В гомогенном растворе ($EtOH : H_2O=2:1$) кинетика гибели $ФФ^{\dot{-}}$, регистрируемая на длине волны 460 нм, определяется законом второго

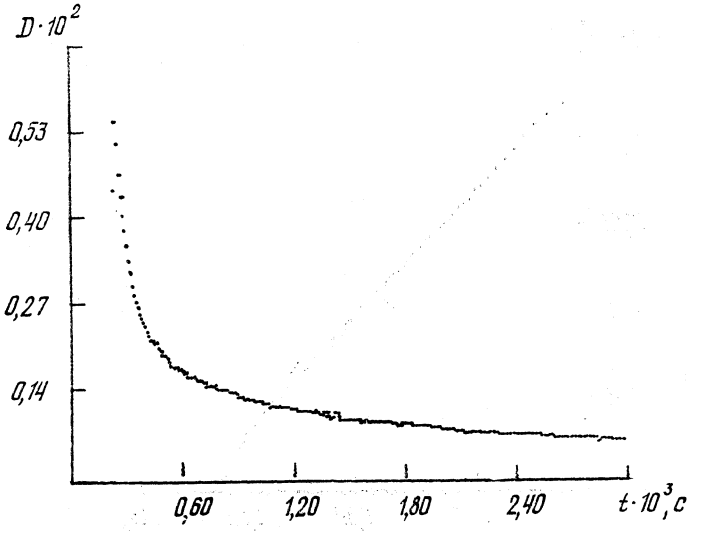



Рис. 1. Кинетика спада оптической плотности в суспензии липосом на длине волны $\lambda=460$ нм, $[AH^-]=0{,}5$ М внутри липосом

порядка и экспериментальное значение величины $k_2/\varepsilon$ ($\lambda=460$ нм) равно $3\cdot10^5$ см/с. Исходя из значения $\varepsilon$ ($\lambda=460$ нм) $=10^4$ $(М\cdot см)^{-1}$ [6], можно получить величину $k_2=3\cdot10^9$ $(М\cdot с)^{-1}$.

Кинетика гибели $ФФ^{\dot{-}}$ в суспензии липосом, как видно из рис. 1, носит неэкспоненциальный характер с выраженной тенденцией к замедлению процесса по мере увеличения глубины превращения. Изменение интенсивности лазерного импульса и соответственно уменьшение начальной концентрации $ФФ^{\dot{-}}$ не приводят к изменению характерного времени превращения $ФФ^{\dot{-}}$, т. е. в наблюдаемой кинетике вклад процессов второго порядка по концентрации $ФФ^{\dot{-}}$ несуществен. Исходя из величины максимального значения $D$ ($\lambda=460$ нм) $=0{,}005$ (рис. 1), значения $\varepsilon$ ($\lambda=460$ нм) и концентрации липосом в суспензии, равной $3\cdot10^{-7}$ М, была проведена оценка среднего числа пар радикалов $ФФ^{\dot{-}}$ и $A^{\dot{-}}$, приходящихся на липосому. Эта величина составляет в среднем 1,5, т. е. для значительного числа липосом процесс рекомбинации, фактически, является процессом геминальной рекомбинации. Наряду с этим, представление кинетики гибели $ФФ^{\dot{-}}$ в логарифмических координатах показывает, что кинетика гибели достаточно хорошо описывается степенным законом $t^{-0,5}$ (рис. 2). Более того, этот закон гибели соблюдается в широком диапазоне глубины превращения, которая достигает 90%. Такой закон гибели радикалов $ФФ^{\dot{-}}$ побуждает проанализировать возможность диффузионно-контролируемого процесса рекомбинации (2).

Рассмотрим пространственную организацию системы (рис. 3). Липофильный феофитин встраивается в мембрану липосом без существенного возмущения системы, подобно молекуле хлорофилла [7]. При этом порфириновое кольцо ФФ находится вблизи границы раздела липид/вода, а фитольный хвост молекулы в вытянутой конформации погружен в липидный бислой. Гидрофильный аскорбат растворен в водном внутреннем объеме липосом. Радикал аскорбата также обладает гидрофильными свойствами, так как при pH=7,4 он должен находиться в депротонированной форме ($pK=1{,}15$). Радикал $ФФ^{\dot{-}}$, благодаря фитольному хвосту, сохра-

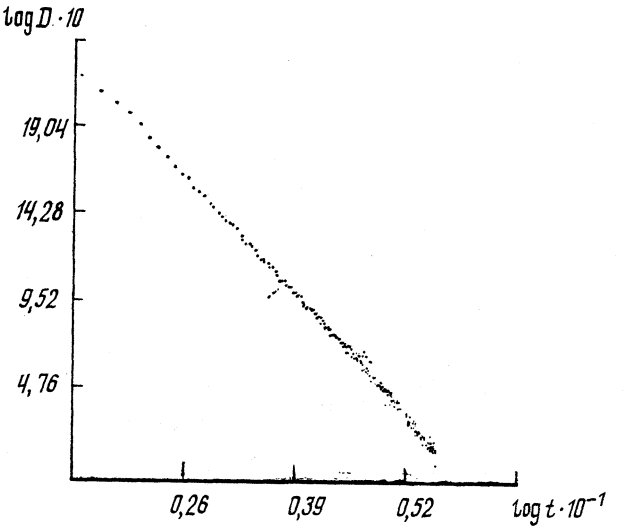



**Рис. 2.** Логарифмические анаморфозы кинетики спада радикалов $ФФ^{\dot{-}}$, $[АН^-]=0{,}5$ М внутри липосом

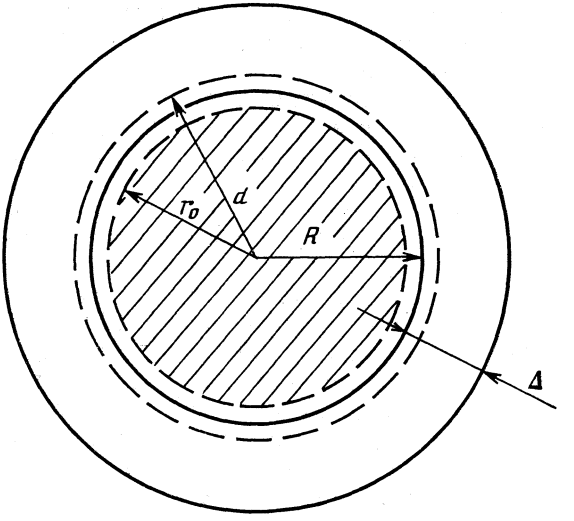



**Рис. 3.** Схема пространственного положения радикалов $ФФ^{\dot{-}}$ и $А^{\dot{-}}$ в липосоме: $d$ – начальное положение $ФФ^{\dot{-}}$, $r_0$ – радиус области локализации радикала $А^{\dot{-}}$, $R=100$ Å, $\Delta=50$ Å

няет свои гидрофобные свойства и должен подобно ФФ локализоваться в мембране. Если предполагать, что кинетика гибели $ФФ^{\dot{-}}$ определяется диффузией одного из реагентов, то следует иметь в виду, что среднее время достижения границы липосомы радикалом $А^{\dot{-}}$, диффундирующим в водном объеме с коэффициентом диффузии $D\simeq 5\cdot 10^{-6}$ см$^2$/с, составляет $\sim 10^{-7}$ с, так как размер внутренней полости составляет $\sim 100$ Å. Характерный масштаб реакции $ФФ^{\dot{-}}$ составляет $10^{-4}\div 10^{-2}$ с. Следовательно, можно предположить, что реакция контролируется движением $ФФ^{\dot{-}}$.

Можно также предположить, что движение $ФФ^{\pm}$ в липиде, как в вязкой среде, происходит с малым коэффициентом диффузии. При этом существенным для рассматриваемой задачи является движение $ФФ^{\pm}$ в радиальном направлении мембраны. Чтобы провести количественные оценки предложенного механизма реакции $ФФ^{\pm}$ с $A^{\pm}$, рассмотрим следующую модель, в достаточной степени отражающую физику процесса. Представим, что $ФФ^{\pm}$ образуется в реакции (1) во внутреннем монослое мембраны на расстоянии $d$ от центра липосомы. Гидрофильный радикал $A^{\pm}$, обладающий высокой подвижностью, за время, существенно меньшее характерного времени реакции (2), выходит во внутренний водный объем липосомы и его распределение в этом пространстве становится равновероятным. Радиус шара, в котором распределен $A^{\pm}$, обозначим $r_0$ (рис. 3). Кинетика процесса рекомбинации определяется диффузионным движением $ФФ^{\pm}$ в радиальном направлении, а его гибель определяется достижением $ФФ^{\pm}$ границы $r_0$. Очевидно, что справедливы отношения

$$r_0/d \simeq 1, \quad (d-r_0)/R \ll 1, \quad r_0 \simeq R, \quad d \simeq R, \quad R \simeq 100 \text{ Å}. \tag{3}$$

Вероятность $W$ гибели $ФФ^{\pm}$ при достижении зоны реакции $r_0$ равна

$$W = (1000/N_A)(k_2/V) \simeq 10^6 \text{ с}^{-1}, \quad V = (4\pi/3)R^3 \tag{4}$$

при $k_2 = 3 \cdot 10^9$ $(\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$.

Время диффузионного контакта $ФФ^{\pm}$ с зоной реакции, толщина которой $l$ вблизи сферы радиуса $r_0$, составляет

$$\tau = Rl/\bar{D}, \quad l \simeq 1 \text{ Å}, \tag{5}$$

где $\bar{D}$ — коэффициент диффузии $ФФ^{\pm}$ в радиальном направлении, так как $\bar{D}$ не превышает величину коэффициента диффузии $ФФ^{\pm}$ в латеральном направлении, то можно считать, что $\bar{D} < 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Исходя из уравнений (4) и (5), можно убедиться, что справедливо неравенство

$$W\tau > 1. \tag{6}$$

Таким образом, выполняется условие, когда рекомбинация (2) контролируется диффузией $ФФ^{\pm}$ в радиальном направлении. Этот вывод полностью согласуется с экспериментально наблюдаемым законом гибели $ФФ^{\pm} - t^{-0,5}$. Пусть $\Phi(r, t)$ — вероятность того, что $ФФ^{\pm}$ к моменту времени $t$ достигнет границы $r_0$. Задача имеет сферическую симметрию и уравнение для $\Phi(r, t)$ принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t}[r\Phi(r,t)] = \bar{D}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[r\Phi(r,t)]. \tag{7}$$

Начальное условие $\Phi(r, 0) = 0$; граничные условия $\Phi(r_0, t) = 1$, $\Phi(\infty, t) = 0$.

Средний поток на границу реакционной зоны равен

$$J = \langle \partial\Phi/\partial r \rangle = \frac{r_0}{d}\frac{(d-r_0)}{(\pi D t^3)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(d-r_0)^2}{4Dt}\right), \tag{8}$$

$$\langle \partial\Phi/\partial r \rangle = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\partial\Phi(r)}{\partial r}\rho(r)4\pi r^2\, dr.$$

Вероятность $P(t)$ не погибнуть радикалам $ФФ^{\pm}$ к моменту времени $t$ опре-

деляется

$$\partial P/\partial t = J. \qquad (9)$$

Здесь $\rho(r)$ — функция начального распределения $ФФ^{+-}$. Для определенности можно положить, что $\rho(r) = \delta(r-d)/4\pi r^2$. После подстановки (8) в (9) видно, что $P(t) \sim t^{-0,5}$. Такая аппроксимация верна, если справедливо неравенство $t \gg (d-r_0)^2/4D$. В эксперименте это неравенство соблюдается с момента времени $t > 100$ мкс, примем, что с этого момента времени справедливо неравенство

$$(d-r_0)^2/4Dt < 0{,}25. \qquad (10)$$

Наряду с этим уравнение (8) позволяет оценить долю радикалов, прореагировавших при $t \to \infty$. Эта величина равна $r_0/d$, если не принимать во внимание то обстоятельство, что движение $ФФ^{+-}$ в наружном направлении ограничено размером мембраны или гидрофобным барьером внутри мембраны. Поскольку в эксперименте закон гибели $ФФ^{+-}$ ($t^{-0,5}$) наблюдается до величин глубины превращения ~90%, то можно принять, что $(d-r_0) < (0{,}1 \pm 0{,}05)R$. Из учета этих соображений и неравенства (6) следует, что модель гибели $ФФ^{+-}$ предсказывает закон гибели $t^{-0,5}$, если справедливо неравенство, ограничивающее величину $D$ сверху и снизу

$$\frac{(d-r_0)^2}{t} < D < \frac{1000}{N_A}\frac{k_2 Rl}{V}. \qquad (11)$$

После подстановки необходимых значений получим, что эффективный коэффициент диффузии $D$ лежит в пределах $(1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-10} < D < 10^{-8}$ см$^2$/с. Такая оценка этой эффективной величины представляется нам достаточно разумной, несмотря на явно упрощенный характер модели.

Помимо приведенных оценок в качестве дополнительного экспериментального аргумента в пользу этой модели можно рассмотреть влияние трансмембранного электростатического поля на кинетику рекомбинации $ФФ^{+-}$ и $А^{+-}$. На рис. 4 показано влияние поля на этот процесс в зависимости от знака приложенного поля. Так, при положительной разности потенциалов $ФФ^{+-}$ дрейфует к наружной стороне мембраны, скорость рекомбинации замедляется, а при отрицательной — $ФФ^{+-}$ дрейфует вовнутрь и скорость увеличивается. Кроме этого, анализ экспериментальных данных, приведенных в работах [8—11], в которых исследовались процессы рекомбинации радикалов хлорофилла $Хл^{+\bullet}$ с ион-радикалом метилвиологена ($МВ^{+\bullet}$) и бензохинона в суспензии лецитиновых липосом, реакции $Хл^{+\bullet}$ с Fe(II) в плоской бислойной мембране, а также кинетика рекомбинации $Ru(bipy)_3^{3+\bullet}$ с поверхностно-активным аналогом $МВ^{+\bullet}$, встроенным в мембрану липосом (в случае липосомальных суспензий пространственная организация системы была подобной нашей) показал, что кинетика гибели соответствующих радикалов с высокой точностью описывается законом $t^{-0,5}$. Это обстоятельство позволяет предполагать, что для такого класса систем существует единый механизм, определяющий кинетику процесса, в котором существенное значение имеет подвижность гидрофобного реагента в радиальном направлении и соответствующее поглощающее условие для его реакции на границе липид/вода. Более того, разброс по размерам липосом не имеет значения до тех пор, пока справедливо неравенство (6), т. е. для гидрофобного радикала в липиде выполняется поглощающее граничное условие на границе раздела.

На плоской мембране [10] при достаточно большой концентрации Fe(II) в объеме и высокой вероятности гибели $Хл^{+\bullet}$ выполняется погло-

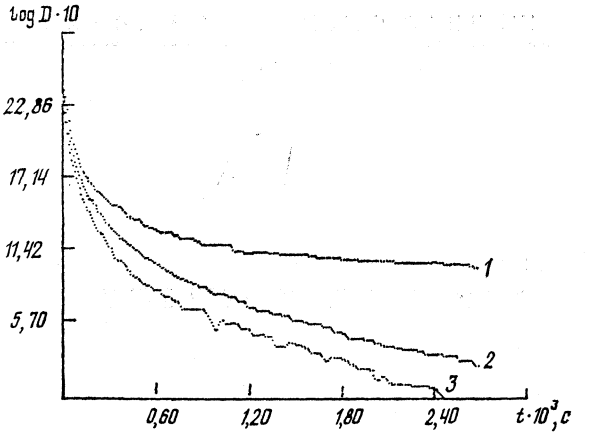



Рис. 4. Кинетика гибели $ФФ^{-}$ в случае поляризации мембраны трансмембранным потенциалом: $\Delta\varphi$=«+» (*1*), 0 (*2*), «–» (*3*)

щающее граничное условие и вследствие этого закон $t^{-0,5}$ осуществляется только при высоких концентрациях Fe(II). Более того, в случае рекомбинации на внутренней границе липосом не имеет значения, идет геминальная или негеминальная рекомбинация радикалов. И в том и в другом случае должен наблюдаться один закон гибели, важно только соблюдение поглощающих граничных условий на границе. Также следует отметить, что задача с плоской мембраной относится к классу одномерных диффузионных задач, а задача с липосомой вследствие ее симметрии может рассматриваться как квазиодномерная задача (уравнение (7)).

### Список литературы


1. *Fendler J. H.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 89. N 13. P. 2730.
2. *Надточенко В. А., Рубцов И. В.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 9. С. 1208.
3. *Надточенко В. А., Рубцов И. В., Никандров В. В. и др.* // Биофизика. 1990. Т. 35. № 2. С. 273.
4. *Семенова А. Н., Никандров В. В., Красновский А. А.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 189.
5. *Laane C., Ford W. F., Otvos J. W., Calvin M.* // Proc. Nat. Acad. Soc. 1981. V. 78. P. 2017.
6. *Fujita I., Davis M. S., Fajer J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6280.
7. *Birrel J. B., Boyd S. A., Klana J. F., Griffits O. H.* // Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 603. № 1. P. 213.
8. *Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
9. *Ford W., Tollin G.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. P. 647.
10. *Liu T. M., Mauzerall D.* // Biophus. J. 1985. V. 48. N 1. P. 1.
11. *Ханнанов Н. К., Кузьмин В. А., Левин П. П. и др.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1358.



Академия наук СССР
Отделение института химической физики
им. Н. Н. Семенова
Черноголовка



Поступила в редакцию
30.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 4

## *КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ*

УДК 535.34

© 1991 г.

*Виноградский А. Г., Москалев П. Н., Сидоров А. Н.*

# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТИОННЫХ СОЛЕЙ ДИФТАЛОЦИАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА ГАФНИЯ

На основании анализа спектров поглощения и ЭПР показано, что взаимодействие сублимированных пленок дифталоцианинового комплекса гафния $HfPc_2$ с парами брома проходит в три стадии, на которых (в зависимости от давления паров) образуются монокатионы, дикатионы и предположительно комплексы дикатионов с молекулами брома; при взаимодействии с иодом образуются только монокатионы и дикатионы. Установлено, что спектральные характеристики молекул и ионов дифталоцианиновых комплексов гафния и лютеция и металлокомплексов фталоцианина в значительной мере определяются величиной и знаком заряда в π-электронной системе, следствием чего является спектральное сходство между имеющими изоэлектронную структуру дикатионом $HfPc_2$ и монокатионом $LuPc_2$, между монокатионом $HfPc_2$ и нейтральной молекулой $LuPc_2$, между нейтральной молекулой $HfPc_2$ и моноанионом $LuPc_2$.

Легко взаимодействовать с галогенами как в газовой фазе, так и в растворе – характерное свойство дифталоцианиновых комплексов лантаноидов и актиноидов [1–4]. Это явление, очевидно, имеет не только практическую значимость, но интересно и для понимания природы катионных солей и комплексов с переносом заряда. Данная работа посвящена исследованию продуктов взаимодействия дифталоцианинового комплекса гафния $HfPc_2$ с иодом и бромом спектральными методами. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Cary 17D», ИК-спектры – на спектрофотометре «Specord 75IR», спектры ЭПР – на радиоспектрометре РЭ-1306.

Образцы $HfPc_2$ готовили в виде сублимированных пленок на пластинках из кварца или бромистого калия. Пленки приводили в контакт с парами галогена в специальном вакуумном сосуде, и в том же сосуде производили спектральные измерения. Проработка пленок галогенами распространяется на всю их глубину, о чем свидетельствует полное исчезновение первоначальных полос в спектре поглощения, сопровождающееся появлением полос продукта взаимодействия $HfPc_2$ с галогеном.

При взаимодействии $HfPc_2$ с парами брома последовательно образуются три спектрально различающихся продукта (рис. 1), которые представляют собой, очевидно, продукты последовательных стадий окисления исходного дифталоцианина. При этом глубина окисления прямо зависит от давления паров брома. Продукт первой стадии в смеси с продуктом второй стадии образуется уже при давлении в десятые доли Па. Вторая форма практически в чистом виде образуется при давлении брома порядка нескольких Па. Она практически не меняется до $\sim 1.3 \cdot 10^3$ Па. Третья форма образуется, когда в сосуде имеются почти насыщенные пары брома. Две первые из перечисленных окисленных форм $HfPc_2$ обратимо превращаются одна в дру-

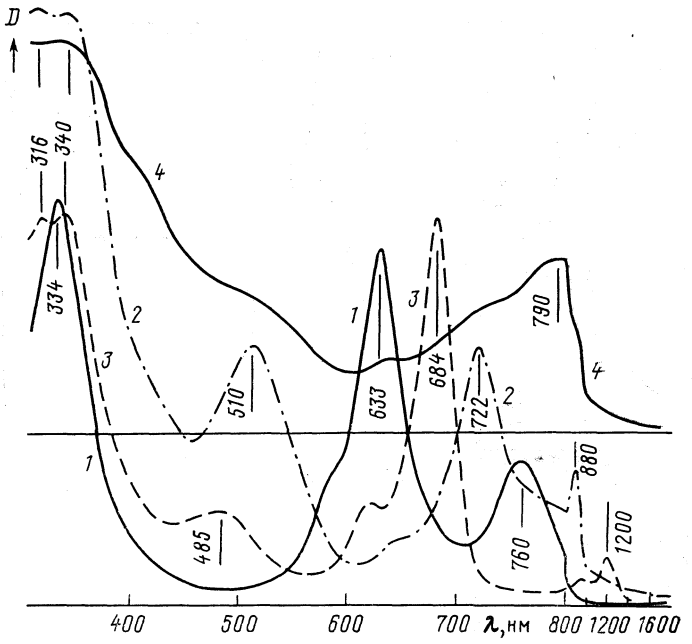



Рис. 1. Электронные спектры поглощения слоя $HfPc_2$ и продуктов его взаимодействия с бромом; *1* – исходный слой, *2* – в парах брома при давлении $1{,}3\cdot10^3$ Па (дикатионы), *3* – после откачки паров брома (монокатионы), *4* – снова в парах брома при давлении, близком к давлению насыщенных паров (третья окисленная форма)

гую: вторая – в первую при откачке паров брома (при этом первая форма может быть получена практически в чистом виде), первая – снова во вторую при повторном напуске брома в сосуд до давления не выше $1{,}3\cdot10^3$ Па.

Ранее было показано, что при электрохимическом окислении $HfPc_2$ и $ZrPc_2$ последовательно образуются моно- и дикатионы этих соединений [5]. Сопоставление обнаруживает близкое сходство электронных спектров поглощения моно- и дикатионов со спектрами полученных нами при окислении $HfPc_2$ бромом первой и второй окисленных форм. Это дает основание полагать, что данные формы представляют собой не что иное, как моно- и дикатионную соли $HfPc_2$ соответственно. Для подтверждения такой интерпретации были измерены спектры ЭПР продуктов окисления $HfPc_2$ бромом. Оказалось, что часть (~2% исходного) $HfPc_2$ представляет собой парамагнитные частицы неизвестного, возможно, примесного происхождения. При давлении брома $\sim7\cdot10^2$ Па, равно как и в его насыщенных парах парамагнетизм практически отсутствует, но после откачки брома сигнал ЭПР резко возрастает, количество парамагнитных центров доходит до 30–40% от исходного числа молекул в слое.

Таким образом, качественно изменения интенсивности сигнала ЭПР при окислении $HfPc_2$ бромом подтверждают интерпретацию первых двух окисленных форм как моно- и дикатионов. Ассоциация монокатионов в твердой фазе может приводить к межионному спариванию спинов, чем, возможно, и объясняется кажущееся неполное превращение исходных диамагнитных молекул в парамагнитные частицы. Отсутствие парамагнетизма у третьей окисленной формы показывает, что, по-видимому, эту форму нельзя считать трикатионом.

Судя по изменениям ИК-спектров слоя $HfPc_2$, при увеличении давления паров брома в сосуде наблюдаются два резко различающихся спектрально продукта (рис. 2): при давлении паров от $1{,}3\cdot10^2$ до $1{,}3\cdot10^3$ Па образуются дикатионы, которые после откачки паров превращаются в монокатионы, как это было установлено и по электронным спектрам. Третья форма по ИК-спектру очень мало отличается от дикатионов: в насыщенных парах брома исчезает характерная для дикатионов слабая полоса при 1558 $см^{-1}$, а полоса дикатионов при 740 $см^{-1}$, соответствующая неплоским деформационным колебаниям групп CH и чувствительная к межмоле-

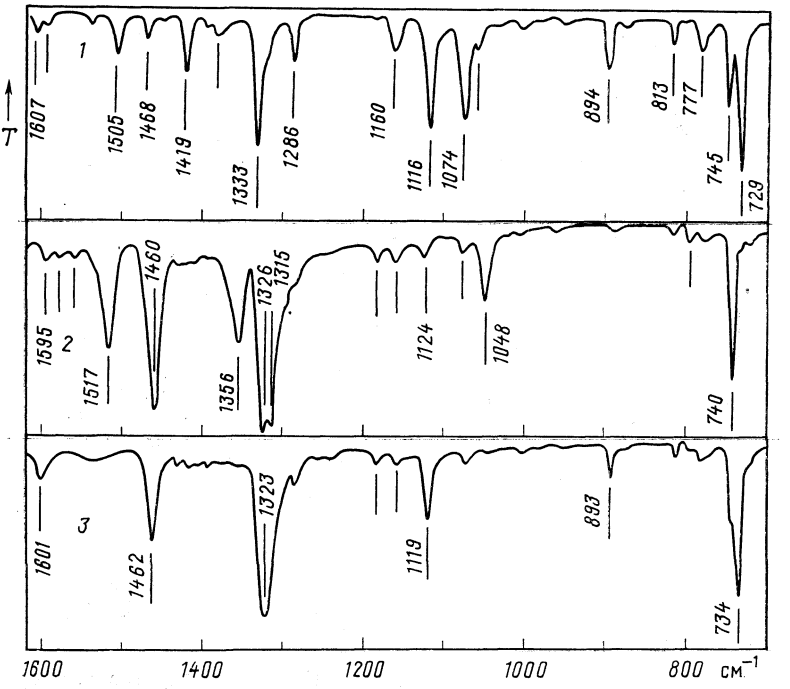



**Рис. 2.** ИК-спектры поглощения слоя $HfPc_2$ и продуктов его взаимодействия с бромом; *1–3* – см. рис. 1

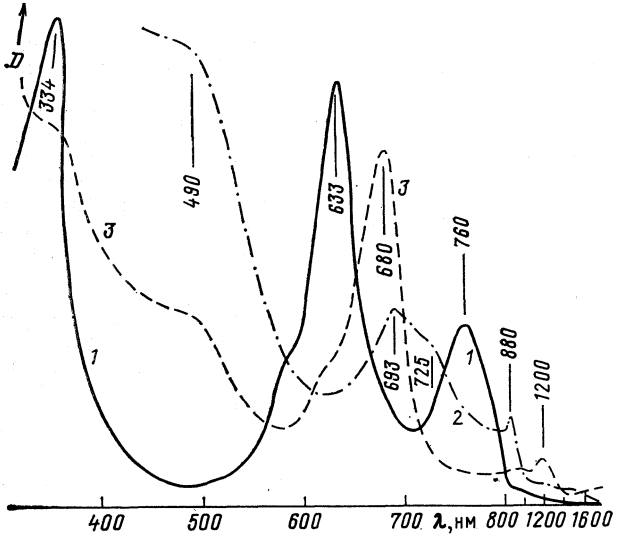



**Рис. 3.** Электронные спектры поглощения слоя $HfPc_2$ и продуктов его взаимодействия с парами иода; *1* – исходный слой, *2* – в насыщенных парах иода (дикатионы с примесью монокатионов), *3* – через 2 ч после вынесения на воздух (монокатионы)

кулярным взаимодействиям [6], смещается в сторону низких частот на несколько $см^{-1}$.

Можно полагать, что третья окисленная форма $HfPc_2$ представляет собой молекулярное соединение типа комплекса с переносом заряда между дикатионом и молекулой брома. Возможность образования молекулярных соединений такого рода предполагалась ранее в случае дикатионной соли Zn-тетрабензопорфина [7]. Электронные спектры поглощения зависят от межмолекулярных взаимодействий в большей степени, нежели ИК-спектры. Известно, в частности, что положение полос в электронных спектрах сублимированных слоев Lu-дифталоцианина резко зависит от кристаллической структуры этих слоев [8]. Поэтому неудивительно, что третья окисленная форма $HfPc_2$ имеет электронный спектр, существенно отличный от спектра дикатионов (рис. 1), в то время как ИК-спектры этих образований различаются мало.

Сопоставление ИК-спектров молекул, моно- и дикатионов $HfPc_2$ показывает, что отщепление как первого, так и второго электрона от молекулы приводит к значительным спектральным изменениям (рис. 2). Представляло интерес провести сопоставление спектров молекул и ионных форм $HfPc_2$ и дифталоцианинового комплекса лютеция $LuPc_2$ [9, 10]. Оказалось, что как в электронном, так и в колебательном спектрах имеется близкое сходство: 1) между нейтральной молекулой $HfPc_2$ и моноанионом $LuPc_2$, 2) между монокатионом $HfPc_2$ и нейтральной молекулой $LuPc_2$, 3) между дикатионом $HfPc_2$ и монокатионом $LuPc_2$. Спектральное сходство молекул и ионов в перечисленных парах обеспечивается, очевидно, изоэлектронностью их структур.

$\pi$-электронная система $LuPc_2$ содержит нечетное, на единицу меньшее число электронов по сравнению с удвоенным числом электронов у молекулы металл — фталоцианина MPc [11]. Поэтому присоединение к молекуле $LuPc_2$ электрона (образование моноаниона $LuPc_2^-$) делает ее изоэлектронной молекуле $HfPc_2$, в которой изначально содержится полный набор $\pi$-электронов. Точно также две другие из перечисленных пар молекул и ионов имеют по равному числу $\pi$-электронов. При этом у монокатиона $LuPc_2$ на каждом из двух фталоцианиновых колец недостает по электрону. Именно поэтому $LuPc_2$ при окислении галогенами образует лишь монокатионы, а дикатионы, в отличие от $HfPc_2$ не образует [10].

Монокатионы металлфталоцианинов можно считать изоэлектронными дикатионам $HfPc_2$ – на каждом из их фталоцианиновых колец недостает по одному электрону. Отсюда следствие: близкое сходство ИК-спектров дикатионов $HfPc_2$ (рис. 2) и монокатионов MPc [12]. Электронные спектры этих ионов, хотя и сходны по количеству полос поглощения, но различаются по их положению. Детальное рассмотрение сходства и различия спектров фталоцианинов и их ионных солей требует привлечения теоретических методов.

Продукты взаимодействия $HfPc_2$ с иодом, судя по их электронным (рис. 3) ИК- и ЭПР спектрам, такие же, как и при взаимодействии с бромом: образуются последовательно моно- и дикатионы, спектрально мало отличающиеся от бромидов. Дикатионы существуют в насыщенных парах иода, при вынесении слоя на воздух дикатионы постепенно превращаются в монокатионы. Третья окисленная форма при взаимодействии с иодом не образуется. В электронных спектрах иодидов $HfPc_2$ при $\sim$500 нм имеется интенсивное поглощение. Поглощение в этой области растет при переходе от моно- к дикатионам (рис. 3). В ИК-спектре дикатион-иодида по сравнению с дикатион-бромидом имеется дополнительная широкая полоса средней интенсивности с максимумом при 1385 $см^{-1}$. Других существенных различий между ИК-спектрами бромидов и иодидов $HfPc_2$ нет.

При откачке сосуда с образцами ионных солей $HfPc_2$ с подогревом они разрушаются с регенерацией нейтрального $HfPc_2$. При этом на промежуточных стадиях регенерации, когда слой представляет собой смесь моно- и дикатионов или смесь нейтральных молекул и монокатионов, в ИК-спектре могут появляться широкие полосы поглощения с максимумом около 2000 $см^{-1}$, простирающиеся от 600 до 3500 $см^{-1}$, которые могут быть интерпретированы как полосы межмолекулярного (межионного, ион-молекулярного) переноса электрона. Особенно сильная полоса наблюдалась нами после прогрева монокатион-иодида на воздухе при 60° С, когда монокатионы частично превратились в нейтральные молекулы. Сходные полосы переноса заряда неоднократно наблюдались ранее в спектрах катионных солей порфиринов и фталоцианинов и в частности, в спектрах $LuPc_2$ и его галогенидов [10].

## Список литературы

1. *Кирин И. С., Москалев П. Н., Мишин В. Я.* // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. № 5. С. 1065.

2. *Москалев П. Н., Кирина Н. И.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 2. С. 371.
3. *Москалев П. Н., Шапкин Г. Н., Алимова Н. И.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 6. С. 1408.
4. *Lux F., Brown D., Dempf D. et al.* // Angew. Chem. 1969. B. 81. № 22. S. 913.
5. *Томилова Л. Г., Овчинникова Н. А., Лукьянец Е. А.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 58. № 9. С. 2100.
6. *Сидоров А. Н., Котляр И. П.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 2. С. 175.
7. *Сидоров А. Н.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 122.
8. *Сидоров А. Н., Москалев П. Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3015.
9. *Сидоров А. Н., Москалев П. Н.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 5. С. 704.
10. *Виноградский А. Г., Москалев П. Н., Сидоров А. Н.* // Там же. 1990. Т. 16. № 10. С. 1421.
11. *Томилова Л. Г., Черных Е. В., Гаврилов В. И. и др.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 11. С. 2606.
12. *Myers J. F., Canham G. W. R., Lever A. B. P.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 13. P. 461.

Поступила в редакцию
14.II.1990

---

УДК 541.11

© 1991 г.

*Рыскалиева А. К., Абрамова Г. В., Нурахметов Н. Н., Еркасов Р. Ш.*

# ТЕРМОХИМИЯ N,N′-АЦЕТИЛМЕТИЛКАРБАМИДА И N,N-ДИМЕТИЛБЕНЗАМИДА

Описаны методика и результаты калориметрических исследований амидов в усовершенствованном калориметре сгорания В-08-МА с изотермической оболочкой. На основе экспериментальных значений $\Delta H_c^\circ$ рассчитаны стандартные энтальпии образования замещенных карбамида и бензамида.

Термодинамические свойства амидов и их замещенных изучаются довольно интенсивно. Имеющиеся данные по энтальпиям сгорания и образования карбамида хорошо согласуются между собой. В 1974 г. карбамид был предложен ИЮПАК в качестве эталонного вещества в калориметрии сжигания азоторганических соединений. Однако результаты исследований показали нецелесообразность использования карбамида в качестве эталонного вещества ввиду его гигроскопичности и отсутствия надежных методов анализа высокочистого карбамида [1].

Цель настоящего исследования – определение энтальпий сгорания и образования производных карбамида и бензамида в кристаллическом состоянии. На основе экспериментальных значений $\Delta H_c^\circ$ рассчитаны стандартные энтальпии образования N,N-диметилбензамида ($C_6H_5CON(CH_3)_2$) и N,N′-ацетилметилкарбамида ($CH_3 \cdot CONHCONHCH_3$).

Образцы N,N-диметилбензамида (I) и N,N′-ацетилметилкарбамида (II) для сжигания были приготовлены из промышленных препаратов марки «ч» и очищали многократной перекристаллизацией из воды и этилового спирта. Чистота соединений контролировалась по результатам элементного анализа (табл. 1) и гравиметрического анализа продуктов сгорания на диоксид углерода по методу Россини [2].

Энергетический эквивалент калориметра $W = 14861{,}24 \pm 8{,}53$ Дж·К$^{-1}$ был найден сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 с теплотой сгорания $-26460{,}6 \pm 4{,}6$ Дж·г$^{-1}$ при 298,15 К и взвешивании в воздухе.

С целью увеличения точности определения энергий сгорания был усовершенствован серийно выпускаемый калориметр с водяной изотермической оболочкой В-08-МА. Температуру измеряли платиновыми 100-омными термометрами сопротивления ТСП-6097. Температуру изотермической оболочки регулировали с точностью $2 \cdot 10^{-3}$ К.

*Таблица 1*

**Результаты элементного анализа (%) N,N-диметилбензамида (I) и N,N′-ацетилметилкарбамида (II)**

| Амид | C | | H | | N | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| I | 72,49 | 72,45 | 7,43 | 7,39 | 9,40 | 9,38 |
| II | 41,40 | 41,37 | 6,91 | 6,89 | 24,18 | 24,14 |

*Таблица 2*

| $m$, г | $T_{испр}$, К | $K \cdot 10^3$ | $q_{HNO_3}$, Дж | $\Sigma q$, Дж | $-\Delta U_c^\circ$, Дж·г$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | N,N-диметилбензамид | | |
| 0,4305 | 0,9650 | 0,64 | 32,21 | 40,44 | 33217,51 |
| 0,4401 | 0,9867 | 0,75 | 33,99 | 42,40 | 33223,26 |
| 0,4536 | 1,0160 | 0,49 | 31,01 | 39,68 | 33200,04 |
| 0,4822 | 1,0808 | 0,74 | 31,01 | 40,16 | 33222,17 |
| 0,5141 | 1,1525 | 0,34 | 36,38 | 46,17 | 33226,11 |
| 0,5883 | 1,3181 | 0,18 | 33,40 | 44,56 | 33209,27 |
| 0,6088 | 1,3643 | 0,75 | 41,75 | 55,35 | 33215,30 |
| | | | | среднее | 33216,24±6,86 |
| | | | N,N′-ацетилметилкарбамид | | |
| 0,5810 | 0,7291 | 0,38 | 45,92 | 53,82 | 18557,44 |
| 0,5974 | 0,7484 | 0,50 | 47,71 | 55,81 | 18524,15 |
| 0,6062 | 0,7484 | 0,49 | 39,00 | 46,68 | 18535,94 |
| 0,6997 | 0,8667 | 0,85 | 44,40 | 53,11 | 18599,37 |
| 0,7446 | 0,9211 | 0,82 | 57,00 | 65,33 | 18573,52 |
| 0,8680 | 1,0832 | 0,62 | 77,54 | 89,03 | 18541,89 |
| 0,8929 | 1,1189 | 0,04 | 64,41 | 76,33 | 18537,90 |
| | | | | среднее | 18552,88±19,68 |

*Примечание.* $m$ — масса вещества, $T_{испр}$ — исправленный подъем температуры, $K$ — константа охлаждения калориметра, $q_{HNO_3}$ и $\Sigma q$ — поправки на образование $HNO_3$ и сумма поправок (включая поправки Уошберна), поправка на энергию поджигания во всех опытах равна 1,4 Дж.

Зажигание образца осуществляли с помощью батареи конденсаторов емкостью 9000 мкФ, разряжаемой на платиновую проволоку диаметром 0,05 мм [3].

Исследуемые соединения брикетировали в виде таблеток и хранили в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Навески веществ взвешивали в платиновом тигле и помещали в калориметрическую бомбу.

Результаты определения энергии сгорания исследованных образцов приведены в табл. 2. Все расчеты по обработке результатов опытов проводились на микро-ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом.

После калориметрического опыта проводили анализ продуктов сгорания на $CO_2$ и CO; CO не обнаружено. При проведении анализа на $CO_2$ в поглотительную систему была добавлена трубка с $MnO_2$ для поглощения оксидов азота [4]. Количество $CO_2$ составляло в среднем 99,88% от теоретического.

Значения $\Delta H_c^\circ$ вычисляли из средних стандартных энергий сгорания $\Delta U_c^\circ$ с учетом $\Delta nRT$ для реакций, протекающих при стандартных условиях по уравнению [5]:

$$C_aH_bO_cN_d + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(г) = aCO_2(г) + \frac{b}{2} H_2O(ж) + \frac{d}{2} N_2(г).$$

*Таблица 3*

**Энтальпии сгорания и образования изученных веществ при 298,15 К (кДж·моль$^{-1}$)**

| Соединение | $-\Delta H_c^\circ$ | $-\Delta H_f^\circ$ |
|---|---|---|
| N,N-Диметилбензамид | 4959,91±1,02 | 153,87±1,02 |
| N,N′-Ацетилметилкарбамид | 2154,32±2,28 | 563,10±2,28 |

Энтальпии образования соединений рассчитывали из энтальпий сгорания с учетом стандартных значений энтальпий образования конечных продуктов реакции горения (кДж·моль$^{-1}$): $\Delta H_f^\circ(CO_2(г)) = -393{,}520 \pm 0{,}046$; $\Delta H_f^\circ(H_2O(ж)) = -285{,}836 \pm 0{,}040$. Полученные стандартные энтальпии сгорания и образования амидов приведены в табл. 3.

## Список литературы


1. *Нурахметов Н. Н.* Итоги науки и техники. Физическая химия. Т. 4. М.: ВИНИТИ. 1989. 64 с.
2. *Rossini F. D.* Experimental Thermochem. N. Y.; L.: Plenum Press, 1956. 326 p.
3. *Симирский В. В., Кабо Г. Я., Френкель М. Л.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2057.
4. *Бобранский Б. И.* Количественный анализ органических соединений. М.: Госхимиздат, 1961. С. 269.
5. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 64.



Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата



Поступила в редакцию
13.IV.1990


---


УДК 541.13



© 1991 г.



*Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Храмцова Л. А.*


# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Sr — Cu — O


Метод ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом использован для исследования кислородной стехиометрии соединений в системе Sr — Cu — O. Установлено, что из четырех существующих в этой системе соединения $Sr_2CuO_3$, $SrCuO_2$, $SrCu_2O_2$ нестехиометрией по кислороду не обладают; для четвертого соединения $Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}$ при 1150 К величина $\delta$, определенная из двух независимых электрохимических ячеек, равна 3,05±0,07 (что согласуется со стехиометрической формулой $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, установленной другими авторами на основании рентгеноструктурных исследований).


Интерес к системе Sr — Cu — O обусловлен тем, что она является частью некоторых более сложных систем, в которых образуются соединения, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью. Ранее [1–3] методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом нами были определены термодинамические функции фаз в указанной системе. В настоящей работе тот же метод использован для исследования кислородной нестехиометрии изученных соединений.

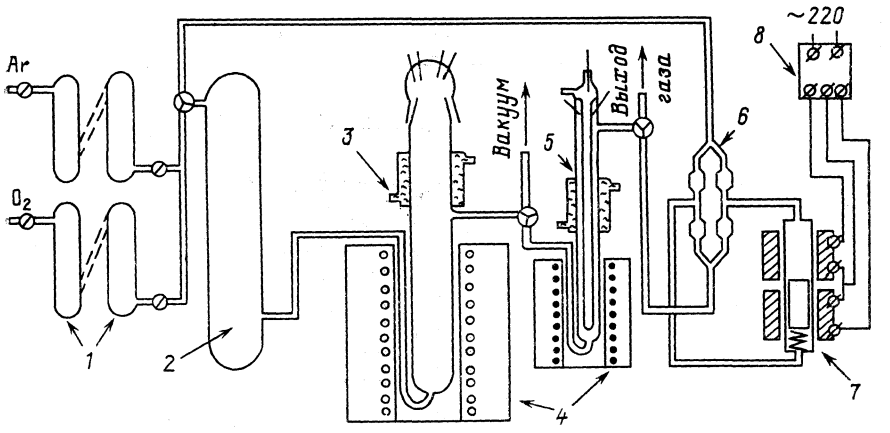



Рис. 1. Схема установки для измерения ЭДС электрохимических ячеек с твердым электролитом в атмосфере с переменным контролируемым содержанием кислорода: *1* – система очистки газов, *2* – буферная емкость, *3* – кварцевый прибор с электрохимической ячейкой, *4* – печи тигельного типа, *5* – электрохимический анализатор кислорода, *6* – клапанная коробка, *7* – электромагнитный циркуляционный насос, *8* – электронный коммутатор

Согласно современным представлениям (см., например, [4–7]), в системе SrO – CuO существуют три соединения: $Sr_2CuO_3$, $SrCuO_2$ и $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Кроме того, известно одно соединение одновалентной меди – куприт $SrCu_2O_2$ [8]. Необходимо отметить, что купрат стронция, наиболее богатый оксидом меди, содержит избыточное количество кислорода по сравнению с образующими его простыми оксидами, поэтому для целей настоящей работы его удобнее записать в виде нестехиометричного соединения $Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}$. Сведений о возможной нестехиометрии других соединений в изучаемой системе к настоящему времени нет.

Для решения поставленной задачи использованы следующие электрохимические ячейки:

$$Pt,\ O_2|SrO,\ SrF_2|SrF_2|Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta},\ CuO,\ CrF_2/Pt,\ O_2, \qquad (I)$$

$$Pt,\ O_2|SrO,\ SrF_2|SrF_2|SrCuO_2,\ Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta},\ SrF_2|Pt,\ O_2 \qquad (II)$$

$$Pt,\ O_2|SrO,\ SrF_2|SrF_2|Sr_2CuO_3,\ SrCuO_2,\ SrF_2|Pt,\ O_2, \qquad (III)$$

$$Pt,\ O_2|SrO,\ SrF_2|SrF_2|Sr_2CuO_3,\ SrCu_2O_2,\ SrF_2|Pt,\ O_2, \qquad (IV)$$

$$Pt,\ O_2|SrO,\ SrF_2|SrF_2|SrCu_2O_2,\ Cu_2O,\ SrF_2|Pt,\ O_2. \qquad (V)$$

Если в уравнения потенциалобразующих реакций ячеек, подобных (I) – (V), входит молекулярный кислород (что может быть обусловлено изменением степени окисления одного из элементов или кислородной нестехиометрией соединений, входящих в состав электродов), то величина ЭДС таких ячеек должна зависеть от парциального давления кислорода. Действительно, в таких случаях для потенциалобразующих реакций можно записать:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p_{O_2}^{\nu}, \qquad (1)$$

откуда для ЭДС соответствующих ячеек получим

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = E^\circ - \nu \frac{RT}{nF} \ln p_{O_2} \qquad (2)$$

(где $\nu$ – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении потенциалобразующей реакции; знак его выбирается в соответствии с принятым в химической термодинамике правилом: плюс для продуктов реакции, минус – для исходных веществ). Таким образом, измеряя изотермические зависимости ЭДС от парциального давления кислорода над ячейкой, можно определить значение $\nu$, а следова-

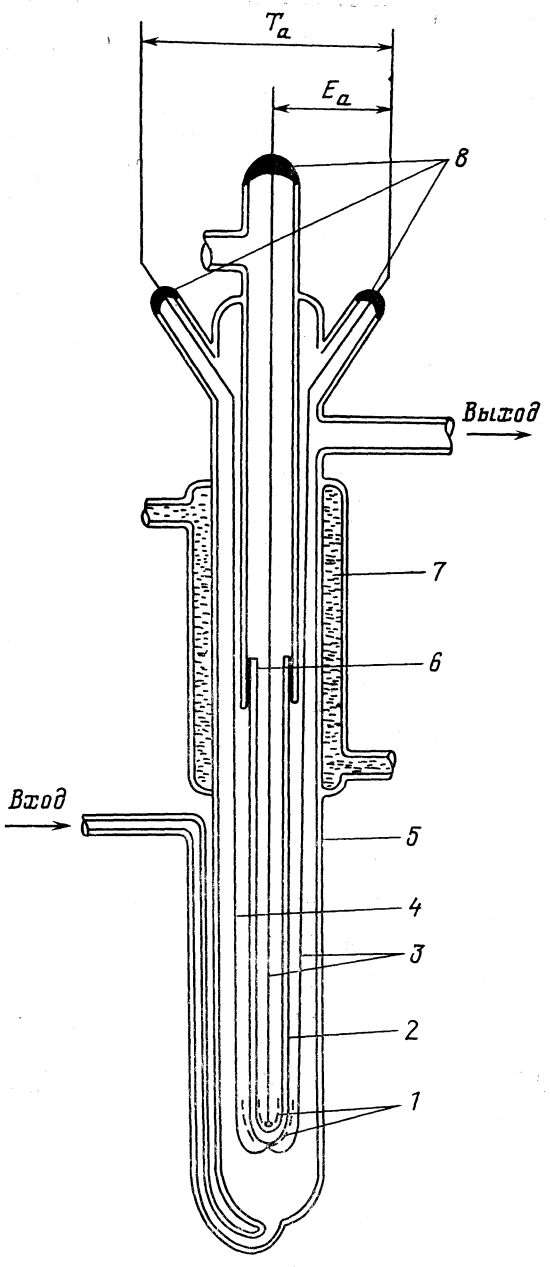



Рис. 2. Электрохимический анализатор кислорода в газовой фазе: *1* – платиновые газопористые электроды, *2* – твердый электролит (пробирка из стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2$), *3* – платиновые потенциалоотводы, *4* – платинородиевый (10% родия) отвод термопары, *5* – кварцевый корпус, *6* – вакуумное уплотнение из эпоксидной смолы, *7* – водоохлаждаемая рубашка, *8* – вакуумно-плотные впаи

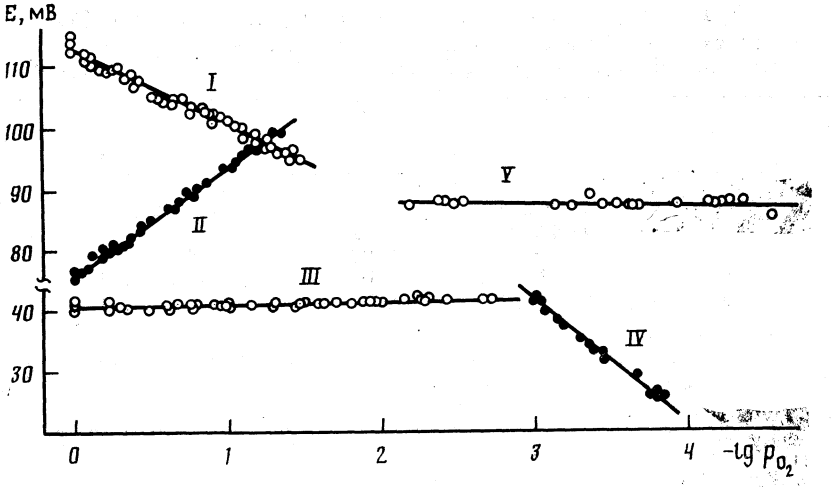



Рис. 3. Изотермические ($T$=1150±1 К) зависимости ЭДС ячеек (I)–(V) от парциального давления кислорода

тельно, установить возможную кислородную нестехиометрию соединений, входящих в состав электродов.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В этой установке кварцевый прибор с исследуемой электрохимической ячейкой (конструкция прибора описана в [9, 10]) включен в циркуляционный контур, содержащий также анализатор кислорода и электромагнитный циркуляционный насос, позволяющий регулировать скорость циркулирующего газового потока. В данном варианте установки использован электрохимический анализатор кислорода (рис. 2), твердым электролитом которого служит вакуумно-плотная керамическая пробирка из стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2$, вклеенная в прибор с помощью эпоксидной смолы; электродом сравнения является атмосферный воздух. Включенная в контур буферная емкость обеспечивает возможность плавного изменения парциального давления кислорода в системе. Выходной затвор позволяет приводить общее давление в контуре к атмосферному. Схема установки предусматривает возможность предварительного вакуумирования всей системы, а также проведение измерений как в циркуляционном, так и в проточном режимах. Очистка газов осуществляется системой колонок с гранулированными КОН и $P_2O_5$.

Методика приготовления и контроль фазового состава электродов изученных ячеек аналогичны описанным в [1, 3]. Измерения проводили при 1150±1 К. Интервалы парциальных давлений кислорода определялись областями устойчивости фаз, входящих в состав электродов. О равновесности величин $E$ судили по их постоянству во времени при каждом значении $T$ (выдержка составляла не менее 1–3 ч, в отдельных случаях до 15–20 ч), по независимости от пути достижения при изменении парциального давления кислорода и по их воспроизводимости в параллельных опытах. Экспериментальные данные приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что в случае ячейки (III) при понижении парциального давления кислорода ниже $\sim 10^{-3}$ атм на графике зависимости $E=f(\lg p_{O_2})$ наблюдается резкий излом. Рентгенофазовый анализ показал, что этот излом связан с восстановлением $SrCuO_2$ до $SrCu_2O_2$; купрат $Sr_2CuO_3$ остается при этом в неизменном виде. Следовательно, величины $E$, измеренные при $p_{O_2} \leqslant 10^{-3}$ атм, отвечают ячейке (IV). Наблюдаемый на рис. 3 линейный характер зависимостей $E$ от $\lg p_{O_2}$ позволил обработать экспериментальные данные для каждой из изученных ячеек в виде уравнений $E=a+b \lg p_{O_2}$. Результаты приведены в таблице. Там же приведены значения $\nu$, определенные из угловых коэффициентов этих зависимостей с помощью соотношения (2), а также величины $E^\circ_{\text{расч}}$, рассчитанные на основании данных [1–3] о температурных зависимостях ЭДС тех же ячеек, измеренных в атмосфере кислорода. Согласованность величин $E^\circ$, полученных из изотермических зависимостей $E=f(\lg p_{O_2})$ и зависимостей $E^\circ=f(T)$ для стандартных условий ($p_{O_2}$=1 атм), может служить подтверждением надежности полученных результатов.

**Параметры уравнений $E$, мВ$= a+b\lg p_{O_2}$ для ячеек (I)–(V) и стехиометрические коэффициенты при кислороде в уравнениях потенциалобразующих реакций этих ячеек ($a = E°$, $b = -\nu RT/nF$)**

| Ячейка | $a$ | $b$ | $\nu$ | $E°_{\text{расч}}$ | $-\lg p_{O_2}$ [атм] |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 112,5±0,5 | 12,35±0,60 | −1,515±0,074 | 109,6±3,1 | 0–1,48 |
| II | 75,9±0,3 | −17,48±0,44 | 1,532±0,039 | 74,0±1,7 | 0–1,36 |
| III | 40,6±0,3 | −0,34±0,19 | 0,003±0,002 | 38,0±2,4 | 0–2,72 |
| IV | 98,4±3,8 | 19,12±1,12 | −0,503±0,029 | 99,4±1,1 | 2,99–3,86 |
| V | 86,8±1,5 | −0,49±0,42 | 0,004±0,004 | 87,2±2,1 | 2,19±4,57 |

Таким образом, совокупность данных для ячеек (III)–(V) однозначно свидетельствует о том, что соединения $Sr_2CuO_3$, $SrCuO_2$ и $SrCu_2O_2$ заметной кислородной нестехиометрией в изученных условиях не обладают; по крайней мере отличие их кислородных индексов от стехиометрических не превышает 0,01. В случае же ячеек (I) и (II), в электроды которых входит соединение $Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}$, измеряемые значения ЭДС существенно зависят от $p_{O_2}$. На основании изложенного, уравнения потенциалобразующих реакций ячеек (I)–(V) можно записать соответственно в виде

$$14SrO+24CuO+\frac{\delta}{2}O_2 \rightarrow Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}\ (\Delta G=-28FE_{\text{I}}), \quad (3)$$

$$Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}+10SrO \rightarrow 24SrCuO_2+\frac{\delta}{2}O_2\ (\Delta G=-20FE_{\text{II}}), \quad (4)$$

$$SrO+SrCuO_2 \rightarrow Sr_2CuO_3 \quad (\Delta G=-2FE_{\text{III}}), \quad (5)$$

$$3SrO+SrCu_2O_2+{}^1/_2O_2 \rightarrow 2Sr_2CuO_3 \quad (\Delta G=-6FE_{\text{IV}}), \quad (6)$$

$$SrO+Cu_2O \rightarrow SrCu_2O_2 \quad (\Delta G=-2FE_{\text{V}}). \quad (7)$$

Из таблицы следует, что значения $\nu$ для потенциалобразующих реакций ячеек (III) и (V) близки к нулю, а в случае ячейки (IV) – в пределах погрешности совпадает со стехиометрическим коэффициентом при кислороде в уравнении (6), записанном без учета возможной кислородной нестехиометрии сложных оксидов.

Значение $\delta$, характеризующее отклонение от стехиометрии у купрата $Sr_{14}Cu_{24}O_{38+\delta}$ (по сравнению с образующими его простыми оксидами SrO и CuO), находили ($\delta=2\nu$) независимо из данных для каждой из ячеек (I) и (II): 3,03±0,15 и 3,06±0,08 соответственно; средневзвешенная величина составляет 3,05±0,07. Полученный результат находится в хорошем согласии с данными работы [7], в которой на основании исследования кристаллической структуры этого купрата с использованием монокристаллических образцов ему была приписана стехиометрическая формула $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$.

Отметим, что определенная нами величина $\delta$ практически не зависит от $p_{O_2}$ во всем интервале парциальных давлений кислорода, в котором указанное соединение существует при 1150 К (распад его начинается при давлениях ниже $\sim 10^{-1,4}$ атм), о чем свидетельствует линейный характер зависимостей $E=f(\lg p_{O_2})$ для ячеек (I) и (II). Это позволяет предположить, что купрат $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ является не фазой переменного (по кислороду) состава, а стехиометрическим соединением, в котором средняя степень окисления меди (или кислорода) отлична от таковой в составляющих его простых оксидах. С этой точки зрения представляет несомненный интерес исследовать состав данного соединения при других температурах.

## Список литературы


1. *Сколис Ю. Я., Храмцова Л. А., Киценко С. В. и др.* // Вестн. МГУ. Химия. 1990. Т. 31. № 1. С. 18.
2. *Сколис Ю. Я., Храмцова Л. А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1681.
3. *Ковба М. Л., Сколис Ю. Я., Храмцова Л. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 6. С. 1684.
4. *Vallino M., Mazza D., Abbatista F. et al.* // Mater. Chem. and Phys. 1989. V. 22. P. 523.

5. *Roth R. S., Rawn C. J., Ritter J. J., Burton B. P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1545.
6. *Попов С. Г., Сколис Ю. Я., Путилина Ф. М., Храмцова Л. А.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. В печати.
7. *McCarron E. M., Subramanian M. A., Calabrese J. C., Harlow R. L.* // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1355.
8. *Teske C. L., Müller-Buschbaum H.* // Z. anorg. allg. Chem. 1970. B. 379. S. 113.
9. *Levitskii V. A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 9.
10. *Levitskii V. A., Scolis Yu. Ya.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. № 12. P. 1181.

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

Поступила в редакцию
26.IV.1990

---

УДК 541.14

© 1991 г.

*Иллатовский В. А., Комиссаров Г. Г.*

# СВЕТОНАСЫЩЕНИЕ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ФОТОКАТОДА С ТОНКОЙ ПЛЕНКОЙ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА

Получены зависимости фототоков и фотопотенциалов тонких пленок фталоцианина от интенсивности стационарного освещения при различных pH электролита для монохроматизированного (628 нм) и полного излучения ксеноновой лампы. Показано изменение порога перехода в нелинейный режим при изменении концентрации ионов $H^+$ и молекул $O_2$ в электролите. Установлено, что высокая фотокаталитическая активность пленок фталоцианина цинка при больших уровнях освещенности (~100 мВт/см$^2$) сохраняется только при искусственном увеличении концентрации $O_2$ в электролите за счет барботирования чистого кислорода или повышения давления газа в кювете.

В работах [1–3] при исследовании фотовольтаических свойств металлокомплексов порфиринов было показано, что наибольшее увеличение фотоактивности достигается при координации лиганда с цинком. Однако хемо- и светостойкость порфиринов недостаточна для длительной работы фотовольтаического элемента, поэтому представлялось интересным изучить характеристики фталоцианина цинка, относящегося к классу более устойчивых тетрапиррольных соединений.

Пленки фталоцианина цинка (Zn—Pc) наносили на платиновые подложки (Пт 99,99) диаметром 11 мм методом термической вакуумной возгонки при скорости напыления 50 нм/с и температуре подложки 150° С, что обеспечивало получение беспористого поликристаллического слоя $\alpha$-модификации. Предварительно подложки промывали в хромовой смеси и дистиллированной воде, затем отжигали в вакууме $10^{-6}$ Торр при температуре 1000° С в течение 10 мин. Измерения фотопотенциалов (ФП) и фототоков (ФТ) проводили относительно стандартного хлорсеребряного электрода при нагрузках $10^7$ Ом и 10 Ом соответственно в 0,1 М растворе KCl с добавками HCl или KOH до значений pH от 1 до 14.

Пигментированный электрод освещали стабилизированной ксеноновой лампой ДКСШ-150 с водяным тепловым фильтром и стеклянным светофильтром СЗС-26. Световой поток в плоскости электрода изменяли от 10 мкВт до 150 мВт с помощью калиброванных сетчатых ослабителей. Измерения в монохроматическом свете проводили с интерференционным светофильтром 628 нм с полосой пропускания 10 нм. Все измерения выполнены на 20 однотипных электродах с пленками толщиной 50 нм. На графиках приведены усредненные значения, среднеквадратичные отклонения $\sigma$= =5,76% не указаны.

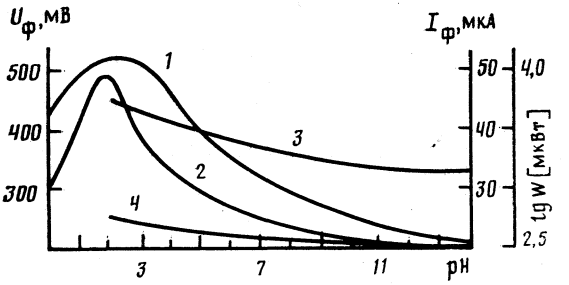



Рис. 1. Зависимости фотопотенциала и фототока катода с пленкой фталоцианина цинка от pH электролита: *1* – фотопотенциал, *2* – фототок, кривые *3* и *4* показывают зависимость порога перехода в нелинейный по уровню освещенности режим (lg *W*) от pH электролита для фототока (*3*) и фотопотенциала (*4*)

По аналогии с порфиринами [1–3] фотоактивность пленок Zn–Pc определяли по эффекту Беккереля – восстановлению растворенного в электролите кислорода на фотокатоде. Для определения максимума фотоактивности и порога хемостойкости Zn–Pc величины ФП и ФТ определяли, изменяя pH электролита от 1 до 14 и в обратном направлении с шагом в одну единицу pH. Полученные зависимости приведены на рис. 1. Форма кривых характерна для фталоцианинов [4], однако положение максимума показывает, что хемостойкость Zn–Pc несколько ниже, чем у таких хорошо изученных комплексов как Cu–Pc и Fe–Pc. При высоких концентрациях водородных ионов заметно влияние протонирования, вызывающего понижение уровня фотоотклика. В то же время при пороговых значениях pH=1,5÷2,0 пленка совершенно стабильна как в темноте, так и на свету (150 мВт/см$^2$). За 200 ч работы фотофизические и спектральные характеристики пленки не менялись. По максимальным значениям фотопотенциала и фототока Zn–Pc значительно превосходит даже фталоцианины с экстралигандами VO–Pc и AlCl–Pc [4].

Измерение зависимостей ФП и ФТ от интенсивности и спектрального состава света (освещение через монохроматор «Спекол» при поддержании постоянного количества квантов на выходе) показало, что спектр действия по ФТ близок к спектру поглощения пигмента с «красным» максимумом 670 нм, а световой поток 150 мВт/см$^2$ соответствует зоне насыщения. Наблюдается значительное уширение спектральных максимумов пленки по сравнению со спектром раствора Zn–Pc, возникающее в результате межмолекулярного взаимодействия в поликристаллическом агрегате α-формы. Энергия синглетного возбуждения, определенная методом Мосса [5], составляет 1,59 эВ, т. е. оптимальна для фотокаталитического преобразователя солнечной энергии. Зависимости ФТ и ФП от интенсивности света (*W*) при различных pH электролита для белого и монохроматического (λ=628 нм) освещения приведены в логарифмических координатах на рис. 2, а на рис. 1 показано изменение порога перехода в нелинейный режим при различных pH.

Семейство логарифмических характеристик $I_Ф(W)$ позволяет проследить, как с повышением концентрации водородных ионов идет не только увеличение скорости реакции фотовосстановления кислорода на поверхности пленки пигмента, но и рост эффективности разделения зарядов в самом полупроводнике. Тангенс угла наклона характеристик, определяющий величину показателя *s* в зависимости $I_Ф$ от *W*, заметно возрастает при переходе от pH=13 к pH=2:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *s* | 0,68 | 0,74 | 0,78 | 0,82 |
| pH | 13 | 7 | 4,5 | 2 |

Стремление показателя *s* к единице свидетельствует об увеличении вклада дезактивации экситонов на примесных центрах, образованных адсорбированным кислородом (линейная рекомбинация). Поскольку захват электрона может обеспечить только незаряженная форма адсорбции, влияние pH на величину показателя *s*, вероятно, сводится к увеличению скорости вторичных реакций взаимодействия восстановленного кислорода с протоном и интенсивному удалению $O_2^-$ с поверхности пленки, что приводит к увеличению отношения поверхностных концентраций $O_2/O_2^-$.

Слабопоглощаемая часть излучения (450–580 нм) проходит глубоко в объем пленки, где количество дефектов значительно меньше, чем на поверхности, что увеличивает вклад объемной синглет-синглетной аннигиляции экситонов $S_1+S_2 \rightarrow e+p$. Это в основном приводит к заметному отклонению показателя *s* от единицы. Кроме

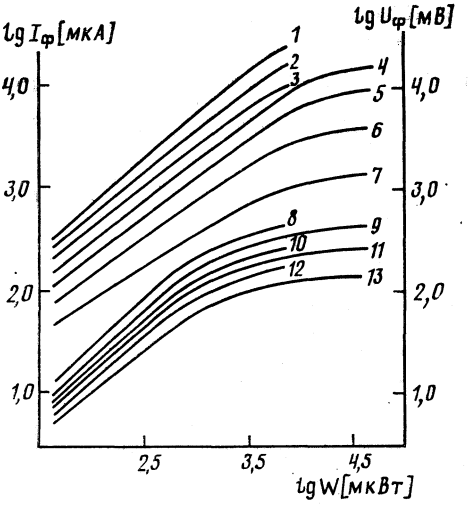



Рис. 2. Зависимости фототока (*1–7*) и фотопотенциала (*8–13*) катода с пленкой фталоцианина цинка от уровня освещенности электрода при pH=2 (*1*, *4*, *8*, *9*), 4,5 (*2*, *5*, *10*, *11*), 7 (*3*, *6*, *12*, *13*), 13 (*7*): *1–3*, *8*, *10*, *12* – освещение с $\lambda$=628 нм, *4–7*, *9*, *11*, *13* – лампа ДКСШ-120; электролит 0,1 н. раствор KCl с добавками HCl или KOH, аэрированный при атмосферном давлении

того, при диффузионной длине синглетных экситонов во фталоцианине ~50 нм невелика вероятность выхода к поверхности пленки экситонов, возникших в зоне, прилежащей к подложке. Из этого следует, то при освещении монохроматическим светом в области максимума поглощения эффективность преобразования света должна быть выше. Действительно, как показывают графики *1–3* (рис. 2), полученные при освещении с длиной волны 628 нм, выход по току в этом случае значительно больше и величина показателя $s$=0,89 при pH=7 и 0,97 при pH=2.

Из приведенных характеристик следует, что по мере увеличения интенсивности светового потока происходит переход в нелинейный режим и постепенный выход на насыщение, причем положение точки перегиба зависит от pH электролита. В этом случае при высоких концентрациях ионов $H^+$ возрастает скорость выхода продуктов восстановления с поверхности пленки и порог насыщения сдвигается с 1,78 мВт/см$^2$ при pH=7 до 5,6 мВт/см$^2$ при pH=2. Барботирование электролита чистым кислородом в 2,4 раза увеличивает предельный фототок (при 150 мВт/см$^2$) и сдвигает порог насыщения до 70 мВт/см$^2$ благодаря увеличению концентрации поверхностных ловушек в виде незаряженной формы адсорбции $O_2$. Характерно, что при этом крутизна световой характеристики не меняется и квантовый выход по току остается на том же уровне – 2,6% (для пленки толщиной 50 нм).

Приведенные результаты показывают, что высокая фотокаталитическая активность пленок Zn–Pc проявляется только при низких уровнях освещенности (в условиях стационарного облучения и аэрации электролита при атмосферном давлении). Сдвиг порога перехода в режим насыщения к уровню, соответствующему солнечной активности (100 мВт/см$^2$), возможен при значительном увеличении концентрации $O_2$ в электролите за счет барботирования кислородом или повышения давления газа в кювете.

## Список литературы


1. *Рудаков В. М., Илатовский В. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1427.
2. *Илатовский В. А., Рудаков В. М., Комиссаров Г. Г.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 3. С. 316.
3. *Рудаков В. М., Илатовский В. А., Комиссаров Г. Г.* // Там же. 1987. Т. 6. № 4. С. 552.
4. *Илатовский В. А., Комиссаров Г. Г.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1352.
5. *Moss E.* Fotoconductivity in the Elements. L.: Plenum Press, 1952. P. 320.



Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Кироваканский филиал Ереванского
политехнического института



Поступила в редакцию
28.IV.1990

УДК 541.117

© 1991 г.

*Чертихин Г. В., Серебренников Л. В., Шевельков В. Ф.*

# ИК- И КР-СПЕКТРЫ ИЗОМЕРОВ $Al_2O_2$ В МАТРИЦАХ ИЗ АРГОНА

Изучены ИК- и КР-спектры систем $Al+N_2O+Ar$ и $Al+O_2+Ar$. Обнаружено, что основными продуктами в первой системе являются молекулы AlO, $AlO_2$ и $Al_2O_2$; в аргоновых матрицах молекула диоксида диалюминия существует в виде трех изомерных форм: ациклической, ромбической и квадратной. Для каждого из изомеров найдены частоты некоторых валентных колебаний.

Ранее [1, 2] на основании ИК-спектров продуктов реакции $Al+O_2$ в матрицах из Ar и $N_2$ нами предполагалось существование двух изомеров $Al_2O_2$: I – ромбического ($\nu_5$=640 см$^{-1}$, $\nu_6$=545 см$^{-1}$) с углом O–Al–O, составляющим ~102°, и II – ациклического ($\nu$=940 см$^{-1}$). В расчетной работе [3] были найдены три минимума на поверхности потенциальной энергии системы $Al_2O_2$, два из которых соответствуют упомянутым выше изомерам (хотя для ромба предлагается угол в 45°), а третий – квадратной модели (III), о которой ранее не упоминалось. В то же время в ИК-спектре системы $Al+O_2$ (во всех экспериментальных работах) наблюдалась интенсивная полоса 690 см$^{-1}$, отнесенная в работе [4] к молекуле $Al(O_2)_2$, хотя по нашим данным [2] ее поведение при варьировании концентрации $O_2$ не слишком хорошо соответствовало такому отнесению. Тем не менее, раньше у нас (см. [1, 2]) не было достаточных оснований для переотнесения этой полосы. Поэтому для поиска третьего изомера $Al_2O_2$ и для выяснения природы полосы 690 см$^{-1}$, мы предприняли изучение системы $Al+N_2O$, в которой основным первичным продуктом должна быть молекула AlO, а вторичными – $(AlO)_2$, $AlO_2$ и $(AlO)_n$, где $n \geqslant 3$.

*Экспериментальная часть.* В основном эксперимент описан в работах [1, 2, 5, 6]. Отметим лишь следующее. Для получения ИК-спектров аргоновых матриц напыление велось 1–2 ч при температуре подложки ~6–8 К. Алюминий испарялся из вертикальных ниобиевых ячеек с алундовым вкладышем при помощи внутреннего радиационного нагрева при 1200–1350° С. Соотношение $Ar : Al : N_2O$ изменялось в пределах 1 : 0,001 : 0,001–1 : 0,003 : 0,01. Спектры регистрировались на ИК-спектрофотометре ИКС-24. Для получения КР-спектров аргоновых матриц напыление велось ~4 ч, алюминий испарялся при 1300–1450° С. Температура подложки составляла 12–15 К. Для возбуждения КР-спектров использовались линии 4880 и 5145 Å аргонового и линия 6471 Å криптонового лазеров. Спектры регистрировались на двойном монохроматоре ДФС-24 с охлаждаемым ФЭУ, работающем в режиме счета фотонов. Спектральная ширина щели составляла ~8 см$^{-1}$ и в некоторых случаях 15 см$^{-1}$.

*ИК-спектры системы* $Al+N_2O+Ar$. В ИК-спектрах матриц наблюдались слабые полосы 980 см$^{-1}$ (AlO), 940 см$^{-1}$ ($Al_2O_2$, ацикл.), сильная – 691 см$^{-1}$ и слабые полосы 640 и 545 см$^{-1}$ ($Al_2O_2$, ромб.). Это заставило нас предположить, что основными продуктами в данной системе являются молекулы AlO (слабость полосы связана с известным низким коэффициентом экстинкции) и третий изомер диоксида диалюминия квадратного строения. Для квадратной модели частоты, соответствующие $B_{2u}$ и $B_{3u}$, в приближении гармонического валентно-силового поля должны совпадать, при этом можно ожидать, что изотопозамещение по кислороду даст дублет, как в вырожденном колебании. Это соответствует экспериментальной картине изотопозамещения для полосы 690 см$^{-1}$ [1, 4]. (В работе [2] ошибочно приведены четыре компоненты расщепления, а в работе [1] изотопная структура совпадала с нашей, но отнесение, взятое из [4], ошибочно.) В наших спектрах интенсивность указанной полосы хорошо коррелировала с интенсивностью полосы AlO: сразу после напыления она была тем больше, чем интенсивнее полоса 980 см$^{-1}$, кроме того интенсивность полосы 691 см$^{-1}$ росла при отжиге матрицы.

Таким образом, переотнесение полосы 691 см$^{-1}$ к колебанию квадратного изомера $Al_2O_2$ не противоречит всей совокупности экспериментальных данных, полученных как ранее, так и в этой работе.

*КР-спектры систем* $Al+N_2O+Ar$ и $Al+O_2+Ar$. Для получения дополнительной информации и более достоверного отнесения были изучены КР-спектры системы $Al+N_2O$. При использовании зеленых линий аргонового лазера наблюдался сравнительно слабый спектр флуоресценции $AlO_2$, который отличался от описанного ранее [5, 6] большей относительной интенсивностью желтой системы полос, что связано с присутствием молекул $N_2$ в матрице. (В азотных матрицах вообще не удается раз-

*Таблица 1*

**КР-спектр системы $Al+N_2O+Ar$**

| ν, $см^{-1}$ | Отжиг | Отнесение |
|---|---|---|
| 474 сл | у | $Al_2O$ $\nu_1$ |
| 488 сл | н | $AlO_2$ $(C_{2v})$ – ? |
| 524 ср – с | р | ? |
| 563 ср – с | н | $Al_2O_2$ $\nu_1(A_g)$, ромб |
| 600 ср | – | $N_2O$ $\nu_3$ |
| 622 ср | н | $AlO_2$ $\nu_1(D_\infty h)$ |
| 713/721 с | р | $Al_2O_2$ $\nu_1(A_g)$, квадрат |
| 761 с | р | |
| 800 сл | – | |
| 819 сл | ? | $(AlO)_n$, $n \geqslant 3$ |
| 857 сл | ? | |
| 898 ср | р | |
| 929 с | н | $Al_2O_2$ ν(Al=O), ацикл. |
| 980 ср | у | AlO |
| 1004 сл – ср | р | |
| 1145 сл | р | |
| 1187/1197 сл – ср | – | $N_2O$ $2\nu_3$ |
| 1235 ср | – | $N_2O$ $\nu_1$ |

*Обозначения*: сл — слабая, ср — средняя, с — сильная, ш — широкая полосы; изменения интенсивности полос при отжиге: у — уменьшение, р — рост, н — незначительный рост, прочерк — нет изменений.

*Таблица 2*

**КР-спектр системы $Al+^{18}O_2+Ar$**

| $Al+^{16}O_2$ | $Al+^{16,18}O_2$ | Отнесение |
|---|---|---|
| 488 сл | 488, ..., ? | $AlO_2$ $(C_{2v})$ – ? |
| 563 с | 563, 552, 534 | $Al_2O_2$ $\nu_1(A_g)$, ромб |
| 674 | 674, 659, 642 | $Al_2CO_3$ δ $CO_3^{2-}$ |
| 672 с | 672, 654, 640, | $Al_2CO_2$ δ $CO_2^{2-}$ |
| 667 | 667, 652, 638 | |
| 665 | 665 | |
| 713 с | 713, 690 | $Al_2O_2$ $\nu_1(A_g)$, квадрат |
| 721 с | 721, 704 | |
| | 754, 759, 780 – с | |
| | 801, 818, 826 – сл | |
| | 841, 851 – сл, ш | $(AlO)_n$, $n \geqslant 3$ |
| | 858, 868 – ср, ш | |
| | 885 – сл, 891 – ср | |

решить структуру флуоресценции, наблюдается интенсивный непрерывный спектр.) Поэтому КР-спектры изучались при возбуждении красной линией криптонового лазера. Полученные данные приведены в табл. 1. Особенный интерес вызвал дублет 713/721 $см^{-1}$, который по условиям появления и интенсивности коррелировал с полосой 691 $см^{-1}$ ИК-спектра. Предварительно он был отнесен к колебанию $A_g$ квадратного изомера диоксида диалюминия.

Для получения данных по изотопозамещению были изучены КР-спектры систем $Al+^{18}O_2$ в области 500–800 $см^{-1}$. Реальное обогащение по кислороду было меньше начального (~80%) вследствие десорбции $O_2$ со стенок системы напуска, что приводило к неравновесности смеси $^{16}O_2/^{18}O_2$. Это искажало соотношения интенсивностей компонентов изотопной структуры. (Ранее в работе [6] при изучении КР-спектров данной системы основное внимание уделялось частотам переходов молекулы

*Таблица 3*

**Молекулярные постоянные изомеров диоксида диалюминия ($\nu_i$, $см^{-1}$)**

| Изомер | $\nu_5$ ($B_{2u}$) | $\nu_6$ ($B_{3u}$) | $\nu_1$ ($A_g$) | ∠OAlO |
|---|---|---|---|---|
| I | 640 | 545 | 563 | 102° |
| III | 691 | 691 | 713/721 | 90° |

*Примечание.* Для изомера II: ν(Al=O)=940 $см^{-1}$ (ИК), ν(AlO)=929 $см^{-1}$ (КР), ∠OAlO=180°, ∠AlOAl=120°.

$Al_2O_3$, поэтому область 500–800 $см^{-1}$ подробно не исследовалась. Сложность получения КР-спектров в широком диапазоне связана с сильным лазерным отжигом образца, вследствие которого полосы простых (не полимерных) молекул «живут» в лучшем случае 20–30 мин. За это время удается просканировать область ~100 $см^{-1}$, после чего необходимо перестраивать лазер на другую точку матрицы.)

Результаты приведены в табл. 2. Остановимся сначала на дублете 713/721 $см^{-1}$. Картина изотопозамещения качественно не противоречит предложенному отнесению. С другой стороны, блоку $A_g$ квадратного изомера $Al_2O_2$ принадлежат две частоты, причем вторая, деформационная, лежит в низкочастотной области, недоступной для нашей техники. Это не позволяет проверить, соответствует ли изотопный сдвиг теоретическому количественно. То же справедливо и для полосы 563 $см^{-1}$, отнесенной к колебанию $A_g$ ромбического изомера $Al_2O_2$.

Полосы в области 670 $см^{-1}$ отнесены к деформационным колебаниям фрагментов $CO_3^{2-}$ и $CO_2^{2-}$ молекул $Al_2CO_3$ и $Al_2CO_2$. Интенсивности компонентов изотопной структуры согласуются с механизмами реакций образования этих молекул, предложенными в работе [7].

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что, действительно, существуют три изомера диоксида диалюминия, причем изомер квадратного строения, видимо, является самым устойчивым. (Во всяком случае, его полосы в ИК- и КР-спектрах существенно интенсивнее полос других изомеров.) На основании предыдущих и полученных в этой работе данных для них рекомендуются значения молекулярных постоянных, приведенные в табл. 3.

## Список литературы


1. *Серебренников Л. В., Мальцев А. А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 2. С. 137.
2. *Рожанский И. Л., Чертихин Г. В., Серебренников Л. В., Шевельков В. Ф.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2351.
3. *Masiz J., Clotet A., Ricart J. H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 4. P. 373.
4. *Finn P. A., Gruen D. H., Page D. L.* // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 158. P. 30.
5. *Рожанский И. Л., Серебренников Л. В., Шевельков В. Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 6. С. 560.
6. *Рожанский И. Л.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
7. *Чертихин Г. В., Серебренников Л. В., Шевельков В. Ф.* // Строение и свойства молекул. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 119–123.



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



Поступила в редакцию
18.V.1990

УДК 533.755:541.64

© 1991 г.

*Агеев Е. П., Смирнов В. С.*

# ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА. ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ

Приведены экспериментальные данные по испарению бинарных водных растворов некоторых низкомолекулярных поверхностно-активных веществ через промышленные асимметричные мембраны из поливинилтриметилсилана. Установлено, что в ряде случаев реализуется автоколебательный режим проницаемости и селективности. Обсуждены условия проведения эксперимента для получения корректных результатов по динамике испарения. Показано, что в качестве зонда структуры активного слоя поливинилтриметилсилана может быть использован трансмембранный поток воды.

В работе [1] описан осциллирующий режим проницаемости и селективности асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана (I) в процессе испарения через них бинарных растворов низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В [2] предложен механизм этого явления, состоящий в периодическом возникновении и коллапсе микропор в активном слое мембраны. Таким образом, осцилляции являются следствием обратимых структурных перестроек полимера, которые контролируются кинетикой сорбции и десорбции ПАВ. Это обстоятельство налагает дополнительное требование на методику отбора проб пермеата для последующего анализа. При проведении экспериментов, описанных в [1], для того чтобы снять со шлифа ловушку, содержащую прошедшее через мембрану сконденсировавшееся вещество, нужно было повысить давление в паровой зоне разделительной ячейки до атмосферного. При изучении динамики структурных превращений полимерных мембран необходимо обеспечить отбор проб без нарушения вакуума в паровой зоне разделительной ячейки. В противном случае изменение давления вызовет изменение условий десорбции вещества из мембраны, что может оказывать некоторое возмущающее действие на кинетику трансмембранного массопереноса.

Для получения более корректных результатов была создана новая система отбора, обеспечивающая постоянное давление под мембраной как в процессе выхода проницаемости и селективности на стационарное значение, так и непосредственно при отборе проб.

В данной и последующих работах экспериментальные результаты приведены при соблюдении постоянного давления со стороны пермеата, равного 10 мм рт. ст. Для раствора с относительно низкой концентрацией ПАВ кинетические кривые имели обычный вид (рис. 1, кривые *1* и *1'*), причем преимущественно проникающим компонентом было ПАВ (в конкретном случае – спирт), что вполне соответствует представлениям об избирательном трансмембранном переносе вещества, имеющего большее сродство к полимеру. Стационарные значения плотности прошедшего через мембрану потока $\bar{J}$ и концентрации ПАВ в нем $\bar{c}$ достигались примерно через 30–40 мин. С увеличением концентрации ПАВ в исходном растворе возникал автоколебательный кинетический режим работы мембраны, а затем также устанавливались стационарные значения $\bar{J}$ и $\bar{c}$. В системе I – эквиобъемный водный раствор изопропанола осциллирующий режим продолжался в течение 6 ч и сопровождался периодической инверсией селективности, т. е. через мембрану с течением времени преимущественно проходил то изопропанол, то вода с амплитудой колебаний концентрации $\Delta c$=20 об.% (рис. 1, кривые *2* и *2'*).

Максимальные и минимальные значения осциллирующего потока различались примерно вдвое, а сами колебания величин $J$ и $c$ имели антибатный характер, максимум потока соответствовал минимуму концентрации ПАВ в нем и наоборот. Результаты качественно воспроизводились на различных партиях промышленных мембран, на установках с различной рабочей площадью используемых мембран. Для сравнения на рис. 2 приведены экспериментальные данные, аналогичные представленным на рис. 1, но полученные на другой партии мембран и иной ориентации мембраны относительно раствора: в первом случае (рис. 1) с раствором контактировала макропористая подложка, а во втором (рис. 2) – активный слой. Это обстоятельство приводит к различной амплитуде колебаний потока и концентрации: при контакте

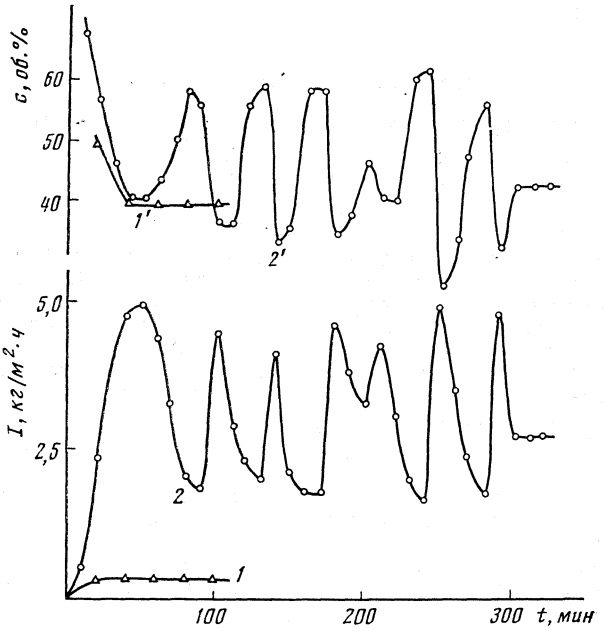



Рис. 1. Кинетика проницаемости и селективности для растворов изопропанола в воде с концентрацией 30 (*1*) и 50 об.% (*2*). Мембрана обращена к раствору макропористой подложкой, температура 303 К

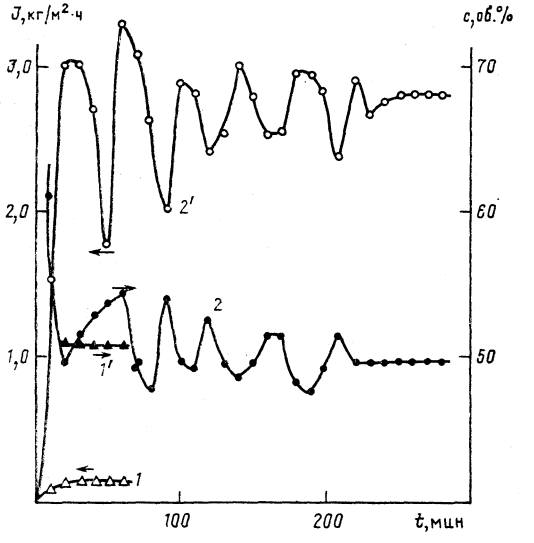



Рис. 2. Кинетика проницаемости и селективности для растворов изопропанола в воде с концентрацией 20 (*1*) и 50 об.% (*2*). Мембрана обращена к раствору активным слоем, температура 303 К

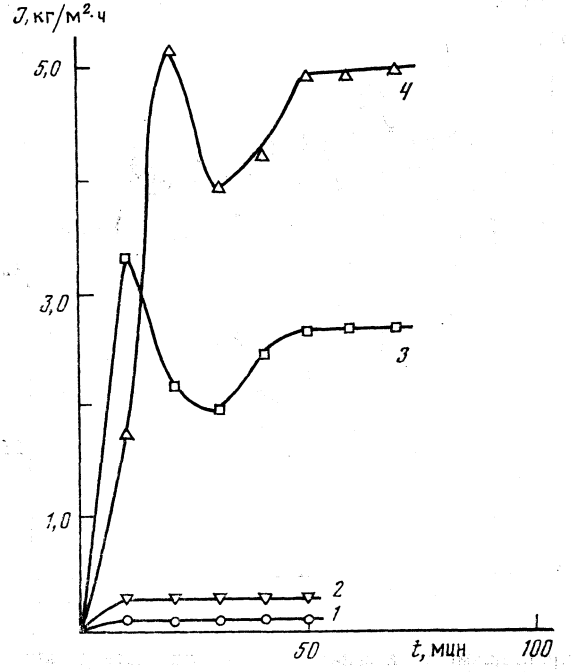



**Рис. 3.** Кинетика проницаемости для воды после пропускания растворов изопропанола с концентрацией 0 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*), 40 об.% (*4*). Мембрана обращена к раствору активным слоем, температура 303 К

жидкой фазы с макропористой подложкой они больше, чем при противоположной ориентации мембраны, что, по-видимому, связано с большей амплитудой осцилляций пористости.

Различная ориентация мембраны относительно жидкой фазы вследствие анизотропии ее свойств изменяет условия сорбции раствора активным слоем, что особенно существенно при переходе от обычной кинетики к колебательной. Так, например, в системе I – изопропанол – вода осциллирующий режим возникает при испарении раствора, содержащего 30 об.% спирта, если мембрана обращена активным слоем к жидкости. При обратном расположении асимметричной мембраны кинетика процесса обычная (см. рис. 1, кривые *1* и *1'*), потому что активный слой, обращенный в сторону вакуумированной зоны разделительной ячейки, является более «сухим» и ПАВ его не модифицирует.

**Стационарная проницаемость и селективность в системе I – ацетон – вода при 283 К, мембрана обращена активным слоем к раствору**

| $c_0$, об.% | $\bar{J}$, кг/м².ч | $\bar{c}$, об.% |
|---|---|---|
| | отсутствие осцилляций | |
| 20 | 0,10 | 90 |
| 30 | 0,17 | 94 |
| 40 | 0,25 | 94 |
| 50 | 0,29 | 97 |
| 60 | 0,37 | 95 |
| 70 | 0,49 | 94,5 |
| | появление осцилляций | |
| 80 | 1,97 | 82,5 |

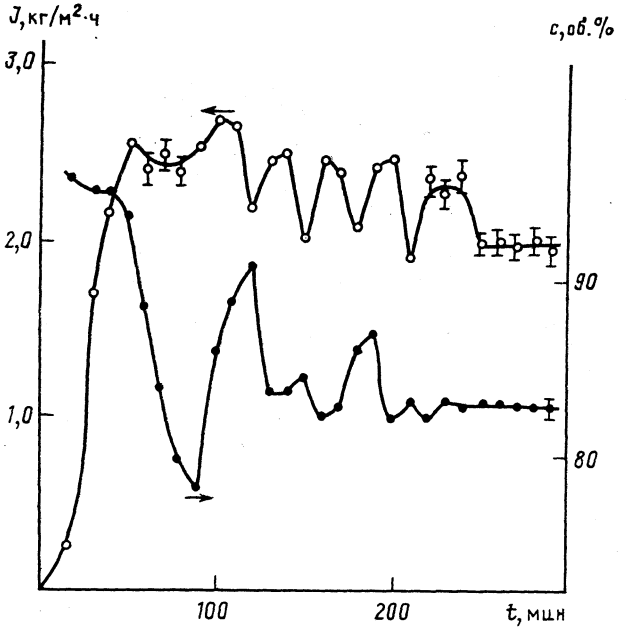



Рис. 4. Кинетика проницаемости и селективности для раствора ацетона в воде с концентрацией 80 об.%. Мембрана обращена к раствору активным слоем, температура 283 К

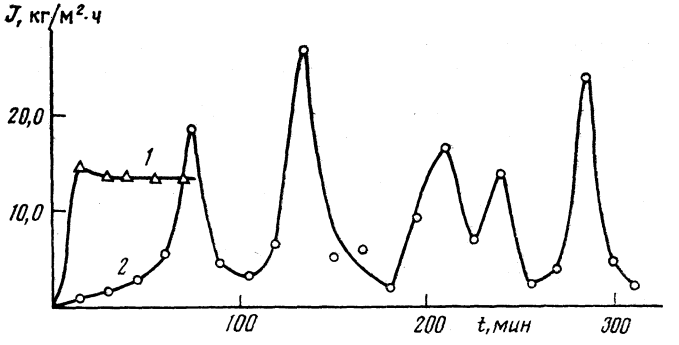



Рис. 5. Кинетика проницаемости для диоксана различной реактивной квалификации: *1* – «ос.ч.», *2* – «ч.д.а.». Мембрана обращена к раствору активным слоем, температура 293 К

В качестве своеобразного зонда, поведение которого отражает изменение структуры активного слоя I, использовали трансмембранный поток воды, испаряющейся в аналогичных условиях (рис. 3). Из рис. 3 следует, что возникновение колебательного режима действительно связано с модификацией активного слоя I, поскольку через него резко возрос поток воды и изменился характер кинетической кривой. Последнее связано с тем, что вода проходила через мембрану, из которой предварительно не был десорбирован модифицирующий раствор.

Поведение системы I – ацетон – вода качественно аналогично поведению системы I – изопропанол – вода (таблица, рис. 4), но колебательный режим в данном случае появлялся при более высокой концентрации ПАВ в модифицирующем растворе.

Колебательную кинетику проницаемости можно наблюдать для индивидуальных

ПАВ, если их хранили без специальных предосторожностей против поглощения паров воды. Содержание воды в диоксане (рис. 5, кривая *2*), определенное хроматографически на модифицированном полисорбе [3], составило 0,2 масс.%. Если взять диоксан более высокой реактивной квалификации (рис. 5, кривая *1*), то, как и следовало ожидать, кинетическая кривая будет гладкой.

### Список литературы


1. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1899.
2. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Там же. 1987. Т. 61. № 7. С. 1903.
3. *Котельникова Т. А., Агеев Е. П.* // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 191.



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



Поступила в редакцию
19.VII.1990


---


УДК 533.755:541.64



© 1991 г.



*Агеев Е. П., Смирнов В. С.*


## ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА. НЕВОДНЫЕ СИСТЕМЫ


Показано, что описанный ранее автоколебательный режим работы асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана реализуется также и в неводных системах. Обоснован выбор неводных систем. Выявлены три области кинетических кривых проницаемости и селективности, соответствующие различным структурным состояниям мембраны. Обнаружены новые кинетические закономерности: наличие осцилляций потока при отсутствии осцилляций концентрации.


Согласно предложенному механизму процесса [1], осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) должны наблюдаться при испарении через мембрану бинарных растворов, если справедливо соотношение

$$\sigma_{SL_1} < \sigma_{SL}^* < \sigma_{SL_2},$$

где $\sigma_{SL_1}$ – поверхностное натяжение на границе полимер – первый компонент, $\sigma_{SL_2}$ – соответствующее значение на границе полимер – второй компонент, $\sigma_{SL}^*$ – критическое значение, ниже которого растягивающие внутренние напряжения начнут локально разрушать материал с образованием микропор. В [2] было показано, что $\sigma_{SL}^* = 9$ мН/м. Значение $\sigma_{SL}$ можно рассчитать по формуле Юнга

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \cos\theta,$$

где $\sigma_{SV}$ – поверхностное натяжение на границе полимер – газ, $\sigma_{LV}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ, $\theta$ – краевой угол смачивания.

Используя значение $\sigma_{SV}=30$ мН/м [2], справочные данные по величинам $\sigma_{LV}$ при 293 К [3] и экспериментально полученные при этой температуре значения $\theta$, были найдены величины $\sigma_{SV}$ для некоторых жидких веществ, ограниченно смачивающих ПВТМС (см. таблицу). Из таблицы следует, что все вещества подчиняются условию $\sigma_{SL}^* < \sigma_{SL}$, следовательно, они могут служить вторым компонентом бинарных растворов, модифицирующих структуру активного слоя ПВТМС.

На рис. 1 для системы ПВТМС – изопропанол – 1,3-пропандиол приведена зависимость стационарной концентрации $\bar{c}$ и стационарной плотности потока $\bar{J}$ от ис-

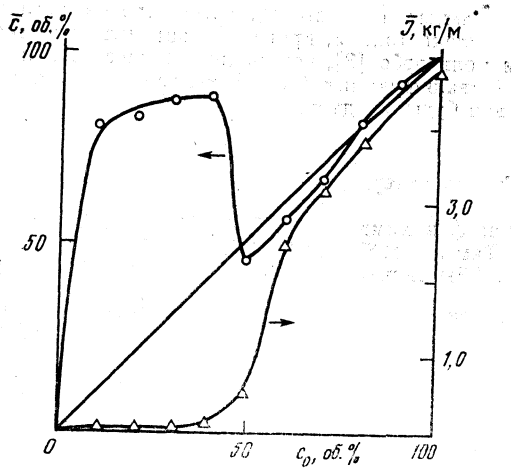



Рис. 1

Рис. 1. Стационарная проницаемость и селективность в системе асимметричный ПВТМС – изопропанол – 1,3-пропандиол. Температура 303 К

Рис. 2. Кинетика проницаемости и селективности для раствора изопропанол (60 об.%) – 1,3-пропандиол. Мембрана обращена активным слоем к раствору, температура 303 К

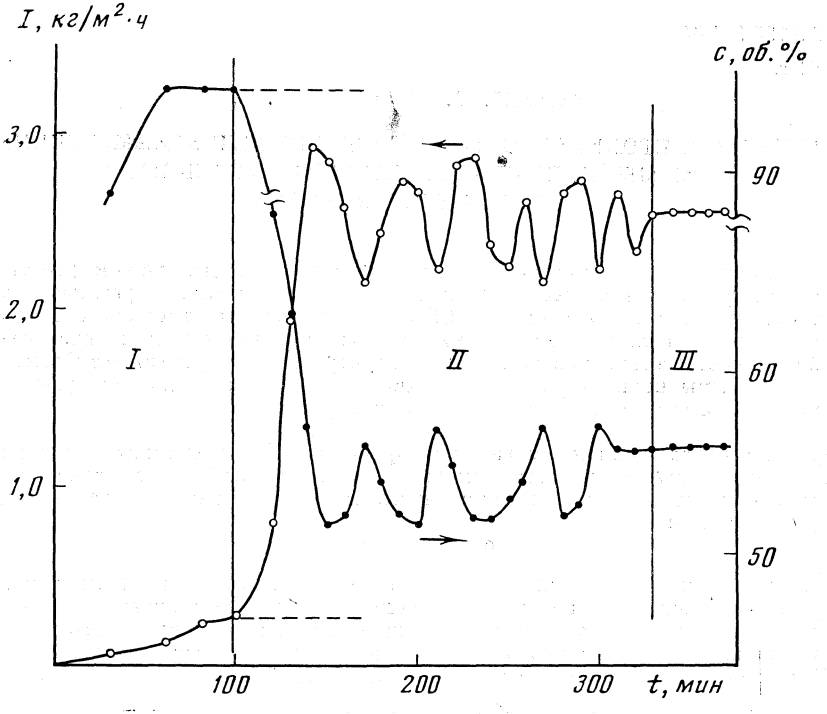



Рис. 2

ходной концентрации изопропанола в модифицирующем растворе. Из представленных данных следует, что раствор с концентрацией поверхностно-активного вещества (ПАВ) в интервале 0–40 об.% не в состоянии модифицировать структуру активного слоя ПВТМС. Для данного интервала концентраций характерны низкие значения плотности потока пермеата и высокая селективность мембраны. Для растворов, содержащих более 40 об.% изопропанола, в полимере достигается критическая концентрация ПАВ и происходит модификация асимметричной мембраны с образованием в активном слое ПВТМС микропор. Это обстоятельство приводит к резкому возрастанию плотности потока и снижению селективности мембраны. Последняя дваж-

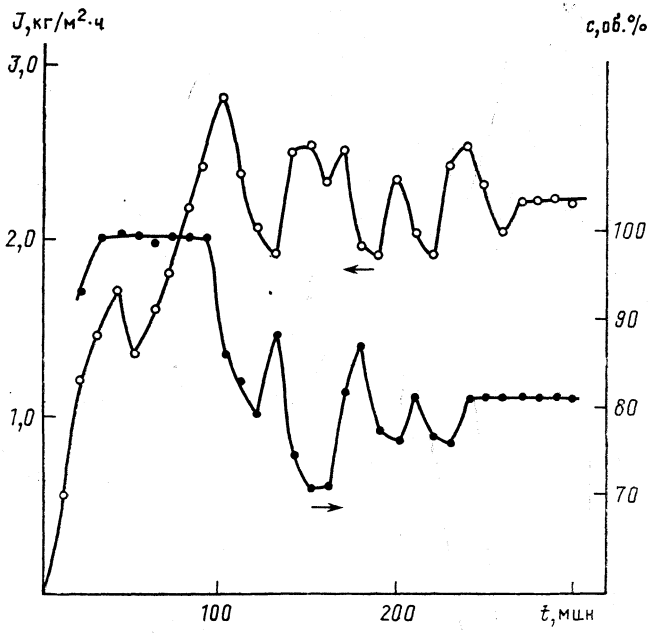



Рис. 3. Кинетика проницаемости и селективности для раствора изопропанол (80 об.%) – глицерин. Мембрана обращена активным слоем к раствору, температура 303 К

ды претерпевает инверсию (точки пересечения кривой $\bar{c}=f(c_0)$ с диагональю $c=c_0$), что отражает конкуренцию двух каналов трансмембранного массопереноса: диффузионного и стока по порам, обладающих существенно различной селективностью.

На рис. 2 представлена кинетика проницаемости и селективность асимметричной мембраны из ПВТМС при испарении через нее раствора изопропанол (60 об.%) – 1,3-пропандиол. Использование более тяжелого по сравнению с водными системами второго компонента модифицирующего раствора позволяет на кривых различить три характерные кинетические области массопереноса. Область I соответствует структурно-устойчивому состоянию полимера, в ней еще не достигнута критическая концентрация ПАВ в мембране, следовательно, массоперенос реализуется через сплошной активный слой диффузионным путем. Диффузионная проницаемость полимера по отношению к 1,3-пропандиолу низка, поэтому с высокой избирательностью через мембрану проходит изопропанол. В области II в результате нестационарной сорбции достигнута критическая концентрация изопропанола, ПВТМС под действием модифицирующего раствора стал структурно-неустойчивым, и в активном слое его возникают осциллирующие микропоры. Минимумы плотности потока $J$ в области II расположены существенно выше, чем квазистационарное его значение в области I (пунктирная линия). Это однозначно указывает на то, что образовавшиеся микропоры являются мерцающими, т. е. не полностью коллапсирующими, а только периоди-

**Значения $\sigma_{LV}$, $\Delta\sigma=\sigma_{LV}\cos\theta$, $\sigma_{SL}$ (мН/м) и $\theta$ (град) при 293 К для жидкостей, ограниченно смачивающих ПВТМС**

| Вещество | $\sigma_{LV}$ | $\theta$ | $\Delta\sigma$ | $\sigma_{SL}$ |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 72,8 | 103,7 | −17,3 | 47,3 |
| Глицерин | 67,1 | 96,5 | −7,6 | 37,6 |
| 1,3-Пропандиол | 45,6 | 71,7 | 14,3 | 15,7 |
| Диметилсульфоксид | 43,4 | 66,6 | 17,3 | 12,7 |

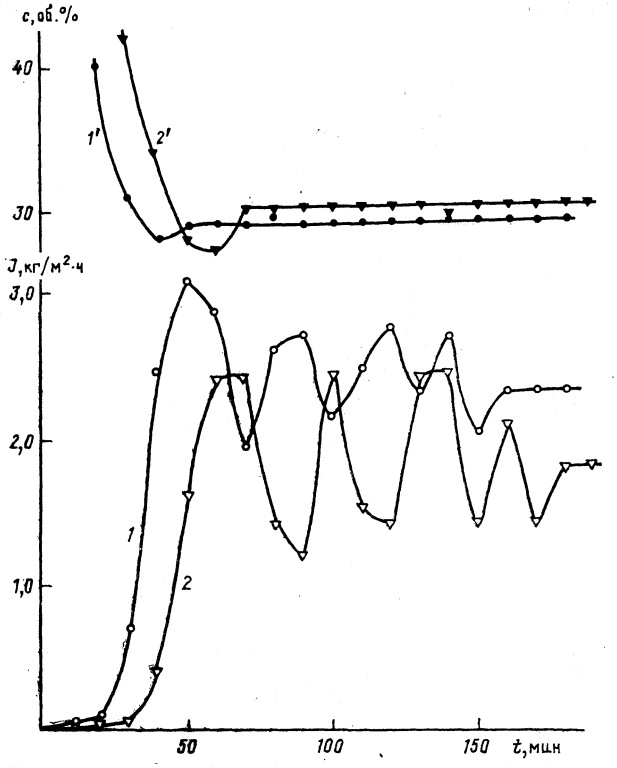



Рис. 4. Кинетика проницаемости и селективности для раствора изопропанол (30 об.%) – диметилсульфоксид при различной ориентации мембраны относительно исходного раствора: *1* – активным слоем к раствору, *2* – макропористой подложкой к раствору. Температура 303 К

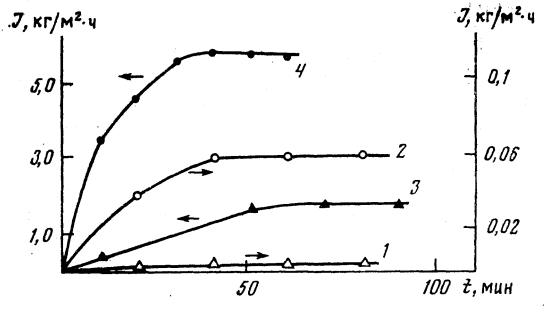



Рис. 5. Кинетика проницаемости чистых поверхностно-инактивных компонентов через немодифицированную мембрану (*1* – ДМСО, *2* – вода) и через мембрану, модифицированную испарением раствора изопропанол (30 об.%) – диметилсульфоксид до установления стационарного режима (*3* – ДМСО, *4* – вода)

чески изменяющими свой радиус. Микропоры представляют собой новый канал трансмембранного массопереноса, по которому преимущественно проходит 1,3-пропандиол, что в целом вызывает снижение селективности мембраны. В области III внутренние напряжения в ПВТМС отрелаксированы, размеры пор стабилизировались, и процесс вышел на стационарный режим.

Замена в модифицирующем растворе 1,3-пропандиола на глицерин (рис. 3), имеющий $\Delta\sigma<0$ (см. таблицу), а также более высокие значения молекулярной массы и вязкости качественно не изменяет характерных черт кинетики массопереноса в условиях структурной неустойчивости разделительной мембраны.

Однако в системе ПВТМС – изопропанол (30 об.%) – диметилсульфоксид при различных ориентациях асимметричной мембраны относительно проникающего раствора выявлены новые кинетические закономерности: наличие осцилляций потока и отсутствие осцилляций концентрации (рис. 4). Связано это, по-видимому, с образованием фликирующих (дрожащих) пор, т. е. пор, незначительно изменяющих свой размер вблизи максимального значения радиуса. Поскольку плотность потока более чувствительна к изменению радиуса, чем концентрация, то не исключена возможность реализации ситуации, когда осцилляции величины радиуса неселективных пор проявляются в колебаниях потока пермеата и не приводят к наблюдаемому изменению концентрации.

В данном случае, как и для водных систем [4], можно отметить различия в кинетике потока, связанные с ориентацией асимметричной мембраны относительно раствора. При контакте макропористой подложки мембраны с раствором микропоры возникают позднее, значение величины потока меньше, а амплитуды осцилляций больше, чем при противоположной ориентации мембраны.

На рис. 5 показано, что модификация ПВТМС неводными растворами ПАВ, так же как и водными [4], приводит к последующему возрастанию потоков не модифицирующих мембрану жидкостей (воды и диметилсульфоксида).

## Список литературы

1. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1903.
2. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Там же. 1991, Т. 65. № 4.
3. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
4. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4.

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

Поступила в редакцию
19.VII.1990

УДК 533.755:541.64

© 1991 г.

*Агеев Е. П., Смирнов В. С.*

# ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА

Проведена экспериментальная проверка основных положений механизма осцилляций проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана при испарении через них бинарных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Предложено два критерия априорного предсказания возникновения осциллирующего режима работы мембраны: возрастание напряжения смачивания полимера раствором ПАВ до 21 мН/м и наличие скачков в концентрационной зависимости равновесной степени набухания.

Основные положения сформулированного механизма осцилляций проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) при испарении через них бинарных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1] и вытекающие из механизма следствия допускают экспериментальную проверку.

Согласно предложенной физической картине процесса, источником энергии, обеспечивающим обратимые в кинетическом смысле структурные переходы полимера, является энергия внутренних напряжений, локализованных в активном слое мембраны. Следовательно, если внутренние напряжения предварительно отрелаксировать, то колебательный режим должен исчезнуть. На рис. 1 приведены кинетические зависимости плотности потока и концентрации ПАВ в нем для эквиобъемного раствора изопропанола в воде, пропущенного через мембрану, которая предварительно была отожжена в течение 15 ч при 423 К и того же раствора с концентрацией 60 об.% спирта, пропущенного через мембрану, модифицированную испарением чистого изопропанола до установления стационарного режима. В первом случае напряжения сняты не полностью, и видны фрагменты (по сравнению с данными [2], рис. 1) колебательного режима, а во втором случае, вследствие возрастания кинетической под-

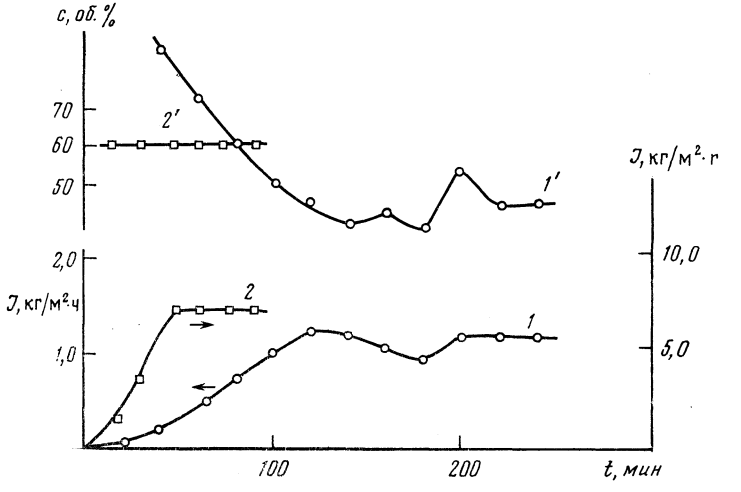



Рис. 1. Поток водного раствора изопропанола через асимметричную мембрану из ПВТМС и изменение концентрации спирта в пермеате: *1*, *1'* – $c_0$=50 об.%, мембрана предварительно отожжена 15 ч при 423 К; *2*, *2'* – $c_0$=60 об.%, мембрана модифицирована предварительным испарением чистого изопропанола до установления стационарного потока. Температура 303 К, мембрана обращена к раствору активным слоем

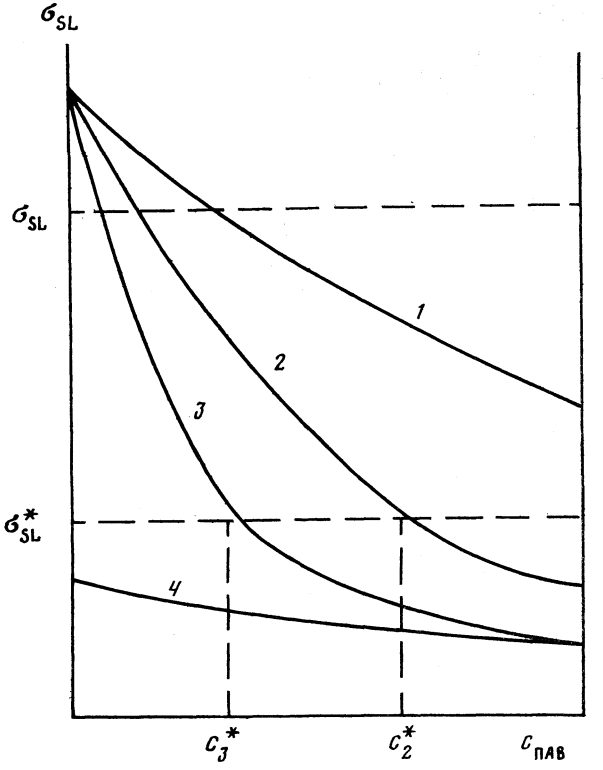



Рис. 2. Качественный ход изотерм поверхностного натяжения на границе полимер – раствор

вижности макромолекул при набухании полимера в изопропаноле, напряжения полностью отрелаксировали, и осцилляции отсутствуют.

Следует обратить внимание, что мембрана, модифицированная пропусканием изопропанола, утратила селективность. Это связано с образованием устойчивых, достаточно крупных для потери селективности пор, имеющих, согласно экспериментальным данным работы [3], характерный размер $d \approx 10^{-8}$ м. Необходимо отметить, что в [3] авторы исходили из ложной посылки априорного существования пор в активном слое ПВТМС и прямым методом непосредственно определили пористость. Однако в этом методе в качестве смачивающей жидкости использовали ПАВ, которое, как теперь ясно, модифицировало структуру активного слоя с образованием устойчивой пористости. Таким образом, авторы работы [3] измеряли пористость, которую они создали, используя некорректную методику эксперимента.

Отсутствие пор в активном слое асимметричных мембран из ПВТМС и образование их при модификации мембран обработкой растворами ПАВ подтверждается также резким возрастанием потока воды и прохождением через активный слой растворенных солей, обладающих нулевой диффузионной проницаемостью. В качестве исходного был использован 0,1 М водный раствор KCl. Для немодифицированной и модифицированной раствором ацетон (80 об.%) – вода мембран из ПВТМС плотность проходящего через мембрану потока воды $\bar{J}_{H_2O}=0{,}05$ и 4,60 кг/м$^2$·ч, а концентрация в нем хлорида калия $c_{KCl}=0$ и $3\cdot10^{-4}$ моль/л соответственно. Содержание хлорида калия в водном растворе определяли методом пламенной фотометрии, предел обнаружения составлял $10^{-6}$ моль/л.

Согласно предложенной физической картине механизма процесса, микропоры возникают, когда внутренние растягивающие напряжения локально превышают прочность материала. Последняя непосредственно связана со значением поверхностного натяжения на границе полимер – среда. Поэтому появляется возможность рассмот-

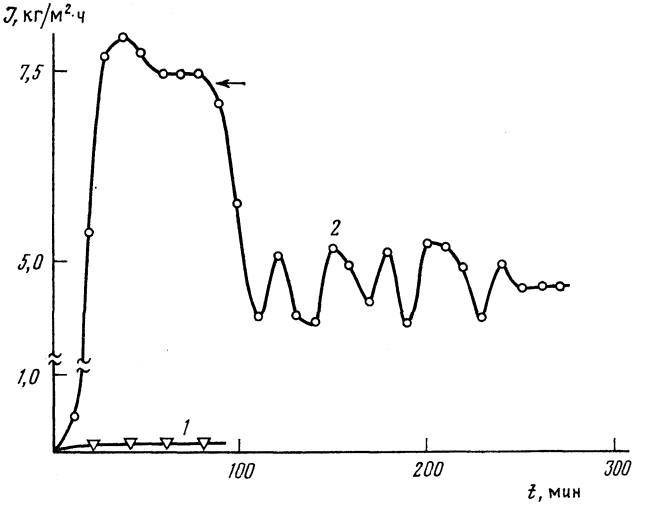



Рис. 3. Кинетика проницаемости для воды (кривая *1*), и изопропанола (марки «х.ч.») с последующим добавлением воды в количестве, приводящем к образованию раствора с концентрацией 99,5 об.% спирта (кривая *2*), стрелкой отмечено добавление воды. Температура 303 К, мембрана обращена к раствору активным слоем

реть модификацию асимметричных мембран из ПВТМС растворами ПАВ в терминах поверхностного натяжения.

На рис. 2 приведена качественная картина возможных случаев концентрационной зависимости поверхностного натяжения на границе полимер – раствор, при котором в соответствии с эффектом П. А. Ребиндера произойдет адсорбционное понижение прочности материала, достаточное, чтобы растягивающие внутренние напряжения его локально разрушили. Из рис. 2 видно, что в случае кривой *1* справедливо условие $\sigma_{SL}(c) > \sigma_{SL}^*$, следовательно, модификации не происходит, и структура активного слоя остается сплошной.

В случае, соответствующем кривой *4*, $\sigma_{SL}(c) < \sigma_{SL}^*$, т. е. во всем диапазоне концентраций модифицирующего раствора происходит образование устойчивых в жидкой среде микропор. Для растворов, поведение которых описывается кривыми *2* и *3*, значение $\sigma_{SL}^*$ достигается при концентрациях $c_2^*$ и $c_3^*$. При этих концентрациях начинаются осцилляции, потому что возникающие микропоры включают механизм обратной связи: через них преимущественно проходит компонент, повышающий поверхностное натяжение, что нарушает условие $\sigma_{SL}(c) < \sigma_{SL}^*$, и поры коллапсируют. Коллапс отключает обратную связь, концентрация ПАВ в полимере станет повышаться, достигнет критической, и процесс будет повторяться вновь.

Таким образом, концентрации ПАВ, при которых возникают осцилляции, в любых автоколебательных системах должны соответствовать одному и тому же критическому значению $\sigma_{SL}^*$. Это положение также допускает экспериментальную проверку. По формуле Юнга

$$\Delta\sigma = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV}\cos(\theta), \qquad (1)$$

где $\sigma_{LV}$ – поверхностное натяжение на границе раствор – воздух, $\theta$ – краевой угол смачивания ПВТМС раствором ПАВ, критическому значению $\sigma_{SL}^*$ должно соответствовать критическое значение напряжения смачивания $\Delta\sigma^*$. Используя экспериментально определенные изотермы напряжения смачивания ПВТМС растворами ПАВ, а также экспериментально определенные концентрации, при которых возникают колебания, было установлено, что во всех изученных системах действительно $\Delta\sigma^* = 21$ мН/м=const.

Нами на основе групповых вкладов [4] было оценено значение $\sigma_{SV} \simeq 30$ мН/м. Для близких к ПВТМС полиэтилена и полипропилена значения $\sigma_{SV}$ соответственно равны 31 и 29 мН/м [5, с. 62]. Однако наличие внутренних напряжений в ПВТМС, по всей видимости, может привести к некоторому повышению значения $\sigma_{SV}$. Подставляя в (1) величины $\sigma_{SV}=30$ мН/м, $\Delta\sigma^*=21$ мН/м, получим $\sigma_{SL}^*=9$ мН/м.

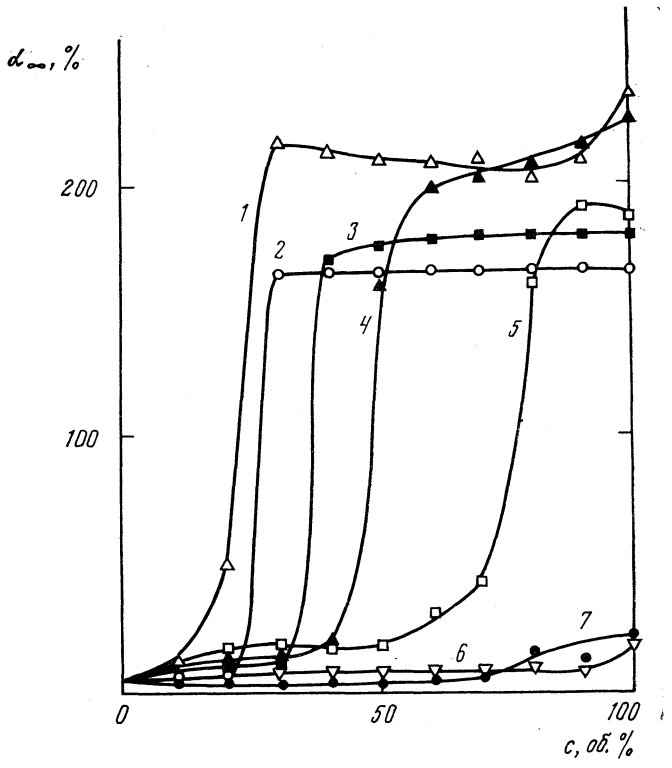



Рис. 4. Равновесная степень набухания асимметричного ПВТМС в растворах: *1* – *трет*-бутанол – вода, *2* – изопропанол, – вода, *3* – *н*-пропанол – вода, *4* – изопропанол – 1,3-пропандиол, *5* – ацетон – вода, *6* – диметилсульфоксид – вода, *7* – диметилформамид – вода. Температура 293 К

Разрушение стеклообразных полимеров, как правило, происходит по механизму хрупкого разрыва. Тогда, зная $\sigma_{SL}^*$, по формуле Гриффитса можно оценить максимальную величину внутренних напряжений

$$P_{макс} = (\sigma_{SL}^* E/d)^{1/2}, \qquad (2)$$

где $E$ – модуль Юнга, $d$ – линейный размер микротрещины. Используя для ПВТМС величины $E \simeq 10^8$ Па, $d \simeq 10^{-8}$ м [3], $\sigma_{SL}^* \simeq 10$ мН/м, найдем значение $P_{макс} \simeq 10^7$ Па или $P_{макс} \simeq 10^2$ кгс/см$^2$.

На рис. 3 продемонстрировано взаимное влияние компонентов модифицирующего раствора на возникновение автоколебательного режима работы асимметричной мембраны. Вода является поверхностно-инактивным веществом, не модифицирует активный слой ПВТМС, поэтому трансмембранный поток ее мал, а кинетическая кривая имеет гладкий вид (рис. 3, кривая *1*). Изопропанол для ПВТМС является поверхностно-активным веществом, образует в активном слое микропоры, что проявляется в резком возрастании его потока через мембрану. Отсутствие второго компонента приводит к стабилизации пористости, и кинетическая кривая после небольшого «релаксационного всплеска» [6] также выходит на стационарное значение плотности потока (рис. 3, начальный участок кривой *2*). Если же в разделительную мембранную ячейку к изопропанолу добавить воду в количестве, приводящем к образованию раствора с концентрацией 99,5 об.% спирта, то реализуются условия возникновения обратной связи, поры начинают осциллировать, что выражается в появлении колебательной кинетики (рис. 3, конечный участок кривой *2*).

Десорбция жидкостей из модифицированных мембран должна приводить к росту поверхностного натяжения и частичной коагуляции дисперсной структуры. Умень-

**Трансмембранный поток воды через невысушенные (I) и высушенные (II) модифицированные мембраны**

| Модифицирующий раствор | $c_{ПАВ}$, об.% | $\bar{J}_{р\text{-}ра}$, кг/м² | $\bar{J}_{H_2O}$, кг/м²·ч | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I | II |
| Вода | 0 | 0,06 | 0,76 | 0,06 |
| Изопропанол – вода | 50 | 2,50 | 4,50 | 0,14 |
| Ацетон – вода | 80 | 2,00 | 4,60 | 0,10 |
| Пропанол – глицерин | 90 | 7,60 | 4,80 | 0,18 |

шение трансмембранного потока воды, представленное в результатах таблицы, иллюстрирует справедливость данного утверждения.

Любопытно отметить, что при критических концентрациях ПАВ происходят скачки равновесной степени набухания асимметричных мембран, связанные с объемным заполнением макропор подложки вследствие изменения условий смачивания ПВТМС с ростом концентрации поверхностно-активного компонента в модифицирующем растворе. В симметричном варианте (в виде изотропной пленки без макропористой подложки) равновесная степень набухания ПВТМС в растворах поверхностно-активных веществ $\alpha_\infty$ составляет несколько процентов, а в асимметричном варианте, как следует из рис. 4, может достигать 200%. В то же время не модифицирующие полимер растворы диметилсульфоксид – вода, диметилформамид – вода, для которых $\sigma_{SL}(c) < \sigma_{SL}^*$ (соответствует поведению кривой *1* на рис. 2) имеют низкие значения $\alpha_\infty$, потому что не в состоянии заполнить объем макропор.

В заключение отметим, что приведенные результаты дают возможность предложить два критерия априорного предсказания возникновения автоколебательного режима работы асимметричной мембраны из ПВТМС: увеличение напряжения смачивания до 21 мН/м и наличие скачков в концентрационной зависимости равновесной степени набухания.

## Список литературы


1. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1903.
2. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4.
3. *Волгин В. Д., Поляков С. В., Шадрин Л. Г.* // Теорет. основы хим. технологии. 1978. Т. 12. № 4. С. 605.
4. *Ван Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 416 с.
5. *Гуль В. Е., Дьяконов В. П.* Физико-химические основы производства полимерных пленок. М.: Высш. шк., 1978. 279 с.
6. *Агеев Е. П., Секачева Н. В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. С. 432.



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



Поступила в редакцию
19.VII.1990

УДК 541.12
© 1991 г.

*Колпаков А. В.*

# МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ЖИДКОСТИ ПРИ ДРОБЛЕНИИ

Рассмотрены процессы на свободной поверхности движущейся жидкости, которые приводят к смещению поверхности относительно внутренних слоев, а не наоборот, как принимают в случае границы твердое тело – жидкость. Показано, что предлагаемая модель позволяет единообразно и непротиворечиво описать электризацию капель при дроблении жидкости.

С тех пор как Ленард обнаружил [1], что облако мелких капель у водопадов имеет отрицательный электрический заряд, механизм процесса электризации не имеет удовлетворительного описания. Основная причина электризации была ясна сразу и связывалась с наличием двойных электрических слоев (ДЭС) на межфазной границе жидкость – газ. Поскольку теория двойных электрических слоев на поверхности раздела твердое тело – жидкость в связи с различными процессами (электроосмос, потенциал течения и т. п.) в коллоидных системах хорошо развита, то ее выводы распространяются и на случай границы раздела жидкость – газ. В то же время ясно, что граница жидкость – газ лишь в некоторых чертах является сходной с границей металл – жидкость.

В физической химии известно соотношение, вытекающее при некоторых допущениях из уравнения адсорбции Гиббса

$$\Delta\sigma A = RT, \qquad (1)$$

где $A$ имеет смысл молярной площади, т. е. площади, приходящейся на 1 моль в поверхностном слое, $R$ и $T$ – газовая постоянная и абсолютная температура соответственно, величина $\Delta\sigma$ – разность сил, создающих градиент силового поля и вызывающего переход вещества из одного энергетического состояния в другое.

Известно также, что все поверхностные процессы приводят в конечном итоге к состоянию с минимумом поверхностной энергии, а следовательно, к минимально возможному для каждой системы значению поверхностного натяжения. Таким образом, если на поверхности имеются участки с различными значениями поверхностного натяжения, то возникающий градиент силового поля приводит к такому перемещению молекул поверхности, которое снижает поверхностное натяжение.

Рассмотрим в свете изложенных выше соображений процесс электризации капель при дроблении. Известно, что если раздробить на капли некоторую электрически нейтральную массу воды или водного раствора электролита, то оказывается, что в среднем более крупные капли получают положительный заряд, а менее крупные – отрицательный. Поэтому, не поступаясь общностью, рассмотрим отщепление меньшей капли от большей. Известно, что различные виды неустойчивости капель в потоке возникают при числах Вебера $We>4$. Такой процесс происходит, например, при соударении капель, заканчивающемся частичным слиянием [2], когда в процессе соударения между каплями возникает, а затем разрывается перемычка. В течение этого процесса поверхность большой капли оказывается практически невозмущенной и поверхностное натяжение соответствует равновесному. Напротив, поверхность отделяющейся части существенно деформируется, возникает неустойчивость релеевского типа, что и приводит к ее отделению.

Для такой возмущенной поверхности вводится понятие динамического поверхностного натяжения; величина его всегда больше, чем поверхностное натяжение равновесной поверхности [3]. Помимо этого ДЭС на такой поверхности оказывается разрушенным, что приводит к изменению поверхностного потенциала [3]. Следовательно, возникает ситуация, когда под действием поверхностного давления $\pi(\Delta\sigma)$ поверхностный слой, содержащий внешнюю обкладку ДЭС, будет перемещаться с поверхности большой капли на поверхность капли отделяющейся. Поскольку внешняя обкладка ДЭС дистиллированной воды и разбавленных водных растворов неорганических веществ отрицательна, то после отделения меньшая капля окажется заряжена отрицательно, а большая – положительно.

Рассмотренный механизм электризации жидкости при дроблении имеет то преимущество, что при количественном описании нет необходимости произвольно определять толщину диффузной обкладки ДЭС, которую нельзя измерить. Толщина же

поверхностного слоя измерена с точностью до 1 молекулярного слоя и составляет 2–3 молекулярных размера.

Признанная всеми [1] модель поверхности дистиллированной воды выглядит следующим образом. Внешний слой составляют молекулы $H_2O$, часть из которых поляризована. Следующий слой составляют ионы $OH^-$ и примесные ионы. Этот слой представляет собой внешнюю обкладку ДЭС. Далее идет слой катионов, представляющих внутренюю обкладку ДЭС.

Оценим скорость распространения поверхностного слоя за счет разности поверхностных натяжений. Рассмотрим участок жидкого цилиндра радиуса $r_0$, вдоль которого существует градиент поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. В этом случае действующая сила $F$ приложена по окружности цилиндра, т. е.

$$F=2\pi r_0\Delta\sigma. \tag{2}$$

По аналогии с распространением по поверхности жидкости поверхностно-активного вещества (ПАВ) [4] будем считать, что по жидкому цилиндру скользит, нанизываясь на него, жесткий цилиндр. Тогда возникает сила трения, которую можно рассчитать из уравнения пограничного слоя [4]. В рассматриваемом случае сила сопротивления будет

$$F_т=1{,}33\pi\rho^{1/2}u_0^{3/2}r_0\mu^{1/2}l, \tag{3}$$

где $\rho$ – плотность жидкости, $u_0$ – скорость движения поверхностного слоя, $\mu$ – вязкость, $l$ – длина участка цилиндра. Поскольку $F_т=F$, то зависимость скорости поверхностного слоя от других параметров течения получим в виде

$$u_0=(4(\Delta\sigma)^2/1{,}77\rho\mu l)^{1/3}. \tag{4}$$

Будем считать, что на поверхности жидкости возник цилиндрический выступ радиусом $a$ и высотой $l$, вершина выступа – полусфера радиусом $a$. По Ленарду [1] во внешней обкладке ДЭС плотность заряда составляет $\sigma_q=1{,}3\cdot10^{-8}$ Кл/м$^2$. Этот слой, согласно предлагаемой модели, должен переместиться со скоростью $u_0$ на поверхность цилиндра.

Площадь поверхности выступа $s=2\pi al+2\pi a^2$. Следовательно, если выступ отделится от поверхности, то возникающая капля приобретает заряд $q$

$$q=\sigma_q s.$$

Положим $a=20\cdot10^{-6}$ м, $l=100\cdot10^{-6}$ м. Тогда возникает сферическая капля радиусом $r\cong32\cdot10^{-6}$ м. При этом $q=2\cdot10^{-16}$ Кл. Сравнение с экспериментальными данными [5, 6] показывает согласие в пределах погрешности эксперимента.

Процесс частичного слияния, при котором отделяющаяся капля приобретает форму, близкую к цилиндрической, протекает за время $t=3{,}8\cdot10^{-4}$ с [7]. Определим, за какое время произойдет заполнение поверхности выступа поверхностным слоем материнской капли: $t\cong l/u_0=0{,}5\cdot10^{-4}$ с, т. е. его вполне достаточно.

Из приведенных выше рассуждений и результатов модельных расчетов следует, что рассмотренный механизм электризации жидкости при дроблении может иметь место.

## Список литературы


1. *Лёб Л.* Статистическая электризация. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. 481 с.
2. *Колпаков А. В.* // Метеорология и гидрология. 1984. № 12. С. 57.
3. *Кочурова Н. Н., Русанов А. И.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 36.
4. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР. 1952. 539 с.
5. *Колпаков А. В., Контуш С. М., Дмитриева Е. М.* // Метеорология и гидрология. 1983. № 7. С. 120.
6. *Колпаков А. В., Дмитриева Е. М.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Аэрозоли и их применение в народном хозяйстве». Юрмала: Изд-во НИИ ИЭЙ, 1987. Т. 1. С. 35.
7. *Колпаков А. В., Контуш С. М.* // Коллоид. журн. 1983. № 2. С. 329.



Одесский государственный университет
им. И. Н. Мечникова



Поступила в редакцию
22.II.1990

УДК 541.183
© 1991 г.

*Аранович Г. Л.*

# АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В РЯД ПО ИЗБЫТОЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Проанализированы уравнения термодинамического равновесия адсорбционных растворов неэлектролитов в рамках решеточной модели (трехмерной модели Изинга с плоской границей). На основе разложения в ряд по степеням избыточной плотности построены общие решения этих уравнений с учетом вклада квадратичных членов.

*Исходные уравнения.* Рассмотрим полубесконечную решеточную модель бинарного адсорбционного раствора, имеющего плоскую межфазную границу (трехмерная модель Изинга с плоской границей). Пусть $N_1(i)$ – мольная доля молекул первого типа в $i$-м слое, начиная от границы (каждая молекула принадлежит какому-либо слою); $N_2(i)$ – мольная доля второго компонента в $i$-м слое. Так как раствор бинарный, то в каждом слое $N_1(i)+N_2(i)=1$. При учете взаимодействия только ближайших соседей уравнение термодинамического равновесия такой системы может быть записано в самом общем виде:

$$f[N_1(i+1),\ N_1(i),\ N_1(i-1)]=0, \tag{1}$$

где $f$ – некоторая функция, точный вид которой нам неизвестен, хотя известны различные приближения (молекулярного поля, квазихимическое и др. [1–4]); $i\geqslant 2$.

Обычно задача теории формировалась таким образом, чтобы найти функцию $f$ в явном виде. Мы же поступим совершенно иначе. Произведем замену переменных:

$$\delta_i=N_1(i)-N_1(\infty) \tag{2}$$

и перепишем соотношение (1) следующим образом:

$$\varphi(\delta_{i+1},\ \delta_i,\ \delta_{i-1})=0, \tag{3}$$

где $\varphi$ – некоторая другая функция, связанная с $f$, также $i\geqslant 2$. Величина $\delta$ представляет избыточную плотность в относительных единицах в $i$-м слое.

Так как до постановки граничных условий уравнение термодинамического равновесия системы должно быть инвариантным относительно перестановки индексов $i-1$ и $i+1$ (изотропность до постановки граничных условий), то

$$\varphi(\delta_{i+1},\ \delta_i,\ \delta_{i-1})=\varphi(\delta_{i-1},\ \delta_i,\ \delta_{i+1}). \tag{4}$$

*Разложение в ряд по степеням избыточной плотности.* В работах [5, 6] решалась задача линеаризации уравнения типа (3) по степеням $\delta$ и поиска асимптотического решения. В данной работе мы найдем приближение более высокого порядка. Для этого рассмотрим разложение функции $\varphi$ в ряд по степеням $\delta$ до квадратичных членов включительно. С условием (4) получим

$$A(\delta_{i+1}+\delta_{i-1})+B\delta_i+C(\delta_{i+1}^2+\delta_{i-1}^2)+D\delta_i^2+E\delta_i(\delta_{i+1}+\delta_{i-1})+F\delta_{i-1}\delta_{i+1}=0, \tag{5}$$

где $A$, $B$, $C$, $D$, $E$, $F$ – коэффициенты разложения. Уравнение (5) будем решать методом возмущений. Пусть $x_i$ – решение уравнения, учитывающего только линейную часть разложения:

$$A(x_{i+1}+x_{i-1})+Bx_i=0. \tag{6}$$

Тогда $\delta_i$ представим в виде:

$$\delta_i=x_i+y_i, \tag{7}$$

где $y_i$ – добавка (возмущение), учитывающая наличие квадратичных членов. В первом приближении будем считать, что величина $y_i$ мала. Подставляя (7) в (5) и пренебрегая членами со степенями $y^2$, с учетом (6) имеем

$$A(y_{i+1}+y_{i-1})+By_i+C(x_{i+1}^2+x_{i-1}^2)+2C(x_{i+1}y_{i+1}+x_{i-1}y_{i-1})+Dx_i^2+2Dx_iy_i+$$

$$+Ex_i(x_{i+1}+x_{i-1})+Ey_i(x_{i+1}+x_{i-1})+Ex_i(y_{i+1}+y_{i-1})+Fx_{i-1}x_{i+1}+$$
$$+Fx_{i-1}y_{i-1}+Fx_{i+1}y_{i-1}=0. \quad (8)$$

Уравнение (8) является линейным неоднородным конечно-разностным уравнением второго порядка с переменными коэффициентами. Неизвестной функцией является $y_i$, а функция $x_i$ известна и представляется решением уравнения (6). Уравнение (8) можно привести к виду:

$$a_iy_{i+1}+b_iy_{i-1}+c_iy_i+d_i=0, \quad (9)$$

где

$$a_i=A+2Cx_{i+1}+Ex_i+Fx_{i-1}, \quad (10)$$

$$b_i=A+2Cx_{i-1}+Ex_i+Fx_{i+1}, \quad (11)$$

$$c_i=B+2Dx_i+E(x_{i+1}+x_{i-1}), \quad (12)$$

$$d_i=C(x_{i+1}^2+x_{i-1}^2)-Ex_i(x_{i+1}+x_{i-1})+Dx_i^2+Fx_{i-1}x_{i+1}. \quad (13)$$

Затухающим на бесконечности (при $i\to\infty$) решением уравнения (6) является

$$x_i=M\omega^i, \quad (14)$$

где $M$ – произвольная постоянная; $\omega$ – один из корней следующего характеристического уравнения, по абсолютной величине не превышающий единицу:

$$\omega^2+\frac{B}{A}\omega+1=0, \quad (15)$$

где $A\neq 0$ (в противном случае задача тривиальна).

Анализ уравнения (15) показывает, что действительно один из его корней больше единицы, а другой – меньше единицы. Под $\omega$ в (14) и далее понимается именно последний корень. Подставляя (14) в (9)–(13), находим

$$a_i=A+M\omega^i(2C\omega+E+F/\omega), \quad (16)$$

$$b_i=A+M\omega^i(2C/\omega+E+F\omega), \quad (17)$$

$$c_i=B+M\omega^i(2D+E\omega+E/\omega), \quad (18)$$

$$d_i=M^2\omega^{2i}(C\omega^2+C/\omega^2+E\omega+E/\omega+D+F). \quad (19)$$

*Построение общего решения с учетом квадратичных членов.* Общее решение неоднородного уравнения (9) может быть записано в виде суммы [7] частного решения этого уравнения $h_i$ и общего решения $z_i$ соответствующего однородного уравнения:

$$a_iz_{i+1}+b_iz_{i-1}+c_iz_i=0. \quad (20)$$

Частным решением неоднородного уравнения (9) является

$$h_i=-x_i/2. \quad (21)$$

Убедиться в этом можно подстановкой (21), (10)–(13) в (9). Действительно после такой подстановки получаем

$$-(A+2Cx_{i+1}+Ex_i+Fx_{i-1})x_{i+1}/2-(A+2Cx_{i-1}+Ex_i+Fx_{i+1})x_{i-1}/2-[B+2Dx_i+$$
$$+E(x_{i+1}+x_{i-1})]x_i/2+C(x_{i+1}^2+x_{i-1}^2)+Ex_i(x_{i+1}+x_{i-1})+Dx_i^2+Fx_{i-1}x_{i+1}=0. \quad (22)$$

В левой части (22) члены с коэффициентами $A$ и $B$ сокращаются, так как $x_i$ является решением уравнения (6). Как нетрудно убедиться из (22), сумма оставшихся членов тождественно равна нулю. Таким образом, (21) является частным решением неоднородного уравнения (9), а общее решение уравнения (9) имеет вид

$$y_i=-x_i/2+z_i, \quad (23)$$

где $z_i$ – общее решение уравнения (20).

В соответствии с теорией конечно-разностных уравнений [7] будем искать ре-

шение уравнения (20) в следующем виде:

$$z_i = K[\lambda(i)]^i, \tag{24}$$

где $K$ – постоянная величина; $\lambda(i)$ – медленно меняющаяся функция, т. е.

$$\lambda(i-1) \approx \lambda(i) \approx \lambda(i+1). \tag{25}$$

Подставляя (24) в (20), с учетом (25) получаем

$$a_i\lambda^2(i) + b_i + c_i\lambda(i) = 0. \tag{26}$$

Уравнение (26) является квадратным относительно $\lambda(i)$. Его решение при $a_i \neq 0$ может быть записано в виде

$$\lambda_{1,2}(i) = -c_i/2a_i \pm (c_i^2/4a_i^2 - b_i/a_i)^{1/2}. \tag{27}$$

Таким образом, общее решение уравнения (20) принимает вид:

$$z_i = K_1[\lambda_1(i)]^i + K_2[\lambda_2(i)]^i, \tag{28}$$

где $K_1$, $K_2$ – произвольные постоянные.

Так как $|\omega| < 1$, то из (16), (17) следует, что $a_i \to A$, $b_i \to A$, $c_i \to B$ при $i \to \infty$. Поэтому $\lambda_{10} = \lim\limits_{i\to\infty} \lambda_1(i)$ и $\lambda_{20} = \lim\limits_{i\to\infty} \lambda_2(i)$ являются корнями следующего квадратного уравнения:

$$\lambda^2 + \frac{B}{A}\lambda + 1 = 0, \tag{29}$$

где $A \neq 0$. Из (29) вытекает, что один из корней (допустим, $\lambda_{10}$) по абсолютной величине меньше единицы, а другой ($\lambda_{20}$) по абсолютной величине больше единицы, так как $\lambda_{10}\lambda_{20} = 1$. Это означает, что физически реализуемое решение отвечает условию $K_2 = 0$.

Подставляя (23) в (7) с учетом полученного результата для $z_i$ и с учетом (2), (14), находим общее решение исходной задачи в виде:

$$N_1(i) = N_1(\infty) + {}^1/_2 M\omega^i + K_1[\lambda_1(i)]^i. \tag{30}$$

При достаточно больших $i$ величина $\lambda_1(i) \to \omega$, (т. е. $\lambda_{10} = \omega$) так как уравнения (29) и (15) с точностью до обозначений совпадают. Но при достаточно больших $i$ решение также должно переходить в то, которое получается из линейного уравнения (6). С учетом отмеченного величина

$${}^1/_2 M\omega^i + K_1[\lambda_1(i)]^i \tag{31}$$

при $i \to \infty$ должна стремиться к $M\omega^i$. Отсюда

$$K_1 = {}^1/_2 M. \tag{32}$$

Подставляя (32) в (30), получаем

$$N_1(i) = N_1(\infty) + {}^1/_2 M\{\omega^i + [\lambda_1(i)]^i\}. \tag{33}$$

Используя граничное условие

$$N_1(1) = N_0, \tag{34}$$

из (33) находим

$$M = 2(N_0 - N_\infty)/[\omega + \lambda_1(1)], \tag{35}$$

где через $N_\infty$ обозначается величина $N_1(\infty)$.

Таким образом, мы построили решение исходной задачи с учетом квадратичных членов в разложении (5). Это решение (33) представляет зависимость состава раствора от расстояния до межфазной границы. На основе этого решения могут рассчитываться другие адсорбционные характеристики (в частности, гиббсовская адсорбция).

Подчеркнем, что функция $\lambda_1(i)$ является известной – она определяется формулой (27) с учетом (16)–(19). Поэтому зависимость $N_1(i)$ также полностью определяется соотношением (33). Смысл функции $\lambda_1(i)$ в том, что она характеризует вклад в изменение концентрации первого компонента в $i$-м слое за счет квадратичных членов разложения $\varphi$ в ряд по степеням $\delta$. При достаточно больших $i$ полученное решение является точным. При малых $i (i \geqslant 2)$ это решение может служить вторым приближением (если первым приближением считать случай линеаризации $\varphi$).

## Список литературы

1. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 263.
2. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. С. 168.
3. *Lane J. E.* // Aust. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
4. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. Гл. VI. С. 283–299.
5. *Аранович Г. Л.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1527.
6. *Аранович Г. Л.* // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3124.
7. *Гельфонд А. О.* Исчисление конечных разностей. М.: Наука, 1967. 375 с.



Поступила в редакцию
25.V.1990


---


УДК 535.34+539.194+543.424+547.333.3



© 1991 г.



***Ким С. М., Агашкин О. В.***


# КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ ИЗОТОПОМЕРОВ N-МЕТИЛ($D_0$,$D_1$,$D_2$,$D_3$)-АМИНОВ


На основании колебательных спектров установлено распределение заселенностей шахматных ротамеров, образуемых при вращении метильной группы, меченной одним или двумя атомами дейтерия, относительно связи C–N в N-метилпиперидине, N-метилморфолине и N,N′-диметилпиперазине. Обсуждены причины отступления распределения заселенностей от статистического в двух последних случаях.


Структуры на рис. 1 иллюстрируют положения, возникающие у множества третичных аминов, имеющих N-метильную группу, один или два атома водорода которой заменены на дейтерий. Изображены только шахматные ротамеры, преобладающие в равновесной смеси в силу большого термодинамического преимущества (~2 ккал/моль) [1, 2]. Как показано в работе [3], формы I (атом X лежит в плоскости симметрии молекулы) легко отличить от II и III (неотличимых между собой) на том основании, что они имеют разные кинематические коэффициенты симметричного валентного колебания $\nu_{CN}{}^S$. В случае триметиламина ($R_1{=}R_2{=}H$) [3] отношение заселенностей этих форм при равенстве их энтальпий

$$I/(II+III)=1/2$$

соответствует статистическому распределению. В данной работе исследовано распределение заселенностей шахматных ротамеров N-метилморфолина (A), N,N′-диметилпиперазина (B) и N-метилпиперидина (C).

Получены ИК-спектры газообразных и спектры комбинационного рассеяния (КР) жидких A, B и C для всех возможных степеней дейтерирования метильных групп – $D_0$, $D_1$, $D_2$, $D_3$. В случае N,N′-диметилпиперазина обе метильные группы имеют одинаковый изотопный состав. Все измерения проведены при комнатной температуре с помощью спектрофотометров «Specord M 80» (ИК-спектры) и «Ramanor HG2S» (КР-спектры). Использованная методика получения изотопомеров приведена в [3]. Строение веществ и их чистота контролировались по масс-спектрам и спектрам ЯМР $^{13}C$ и $^1H$. На рис. 2 и 3 показаны инфракрасные полосы и соответствующие линии КР, отвечающие валентным колебаниям $\nu_{CN}{}^S$ и $\nu_{CD}{}^S$ изотопомеров A, B и C. Инфракрасные спектры даны в ($D$, $\nu$) и соответствуют газовой фазе (длина кюветы 10 см, давление ~6 мм рт. ст.), а полосы имеют характерный контур A/C. Абсолютная ошибка в определении положения максимума $Q$-ветвей соответствовала

$\pm 0{,}4$ см$^{-1}$. Положение КР-полос отмечено на диаграмме вертикальными штрихами, высота которых пропорциональна относительной интенсивности. Ошибка определения КР-полосы – $\pm 2$ см$^{-1}$.

Инфракрасные и КР-полосы симметричных молекул N,N′-диметилпиперазина не совпадают, так как в силу альтернативного запрета в КР-спектре проявляется колебание симметрии $A_g$, а в ИК-спектре – $B_u$ [4]. Оба они представляют валентное растяжение связей C–N в пирамиде с вершиной на атоме азота. Первое соответствует одновременному растяжению (или сжатию) связей C–N, а второе – сжатию связей C–N у одного атома азота при одновременном их растяжении у другого. Колебание симметрии $A_g$ слабо реагирует на замещение H на D, в то время как реакция колебания $B_u$ почти в два раза сильнее.

Из [3] следует, что атом метильной группы, находящийся у шахматной конформации в плоскости симметрии молекулы, не дает существенного вклада в величину кинематического коэффициента колебания $\nu_{CN}{}^S$. Поэтому у изотопомеров $D_1$ симметричная конформация I имеет $\nu_{CN}{}^S$, совпадающую с таковой у изотопомера $D_0$. Конформация I изотопомера $D_2$ совпадает по $\nu_{CN}{}^S$ с подобной для $D_3$.

У N-метилпиперидина конформационный состав изотопомеров $D_1$ и $D_2$ с большой степенью точности соответствует статистическому, у N,N′-диметилпиперазина и N-метилморфолина не соответствует ему: в случае N,N′-диметилпиперазина – $D_1$ преимущества получают формы II и III, а для $D_2$ – форма I, у N-метилморфолина – $D_1$ преимущественнее форма I, а для $D_2$ – формы II и III. Судя по приведенным результатам, нет оснований считать, что более тяжелый изотоп претендует на исключительное положение [5].

Наблюдаемые отклонения конформационного состава от статистического распределения указывают на неравенство их энтальпий. Поскольку все шахматные ротамеры имеют тождественную электронную структуру, разница энтальпий может возникнуть только из разницы колебательных статистических сумм. Разные колебательные суммы у двух изолированных, изоатомных, изоструктурных и имеющих одинаковое пространственное строение соединений могут оказаться по нескольким причинам: а) из-за различных колебательных спектров, когда изменения частот одних колебаний не компенсируются изменениями у других, в) из-за разного ангармонизма колебаний ротамеров, с) из-за того, что в одном ротамере осуществляются ферми-резонансы, а в другом – нет. В принципе, все три причины могут действовать одновременно, однако и каждая в отдельности достаточна, чтобы возникло неравенство теплосодержаний ротамеров. Здесь обращает внимание то, что отступления от статистического распределения возникают в тех случаях, когда осуществляется ферми-резонанс между колебаниями $\nu_{CD}$ метильной группы и обертонами колебаний скелета. Так, у изотопомеров $D_1$ и $D_2$ N-метилпиперидина для колебаний $\nu_{CD}$ в газовой фазе ферми-резонансы отсутствуют и конформационный состав соответствует статистическому. Для изотопомеров $D_1$ N,N′-диметилпиперазина и N-метилморфолина в газовой фазе колебания расщеплены и наблюдаются отклонения конформационного состава от ожидаемых.

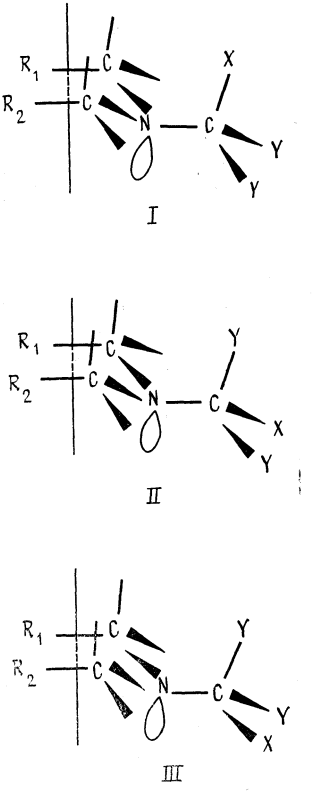



Рис. 1. Шахматные ротамеры N-метил($D_1$, $D_2$)-аминов (X=D, Y=H или X=H, Y=D)

Наличие резонанса для одного из ротамеров ведет к некоторому понижению колебательной статистической суммы [6] и тем самым к понижению полной энергии и соответственно созданию определенного термодинамического преимущества этой частицы. Размер величины $\Delta\Delta H$ не может быть больше половины расщепления, вызванного резонансом, или разницы полусумм расщепления, вызванного резонансом, или разницы полусумм расщепления, если они имеются у обеих конформаций и охватывают несколько колебаний. В наблюдаемом случае расщепление $\nu_{CD}$ имеет порядок 30 см$^{-1}$, что дает значение $\Delta\Delta H$ около 50 кал/моль и соответствует наблюдаемым отклонениям от статистического распределения. Существенно, что знак отклонения может быть и положительным, и отрицательным. Это свидетельствует о

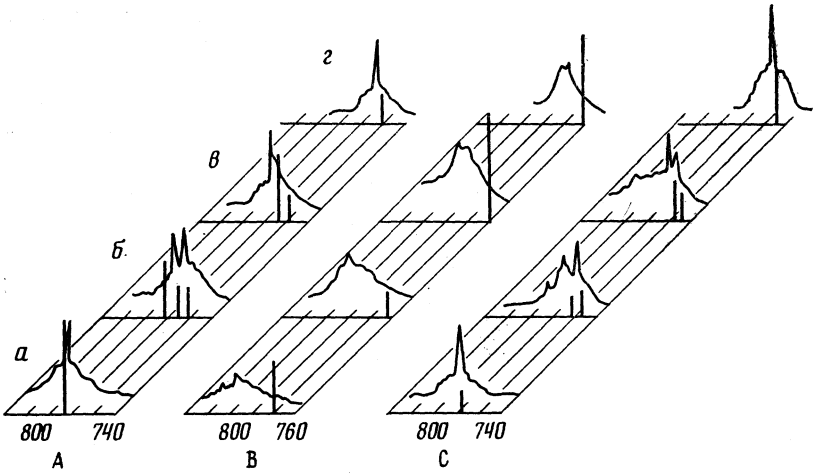



Рис. 2. Колебательные спектры изотопомеров N-метил($D_0$, $D_1$, $D_2$, $D_3$)-аминов в области симметричных валентных колебаний связей C–N: A–N-метилморфолин, B–N,N′′-диметилпиперазин, C–N-метилпиперидин; R=$CH_3$ (*а*), $CDH_2$ (*б*), $CD_2H$ (*в*), $CD_3$ (*г*)

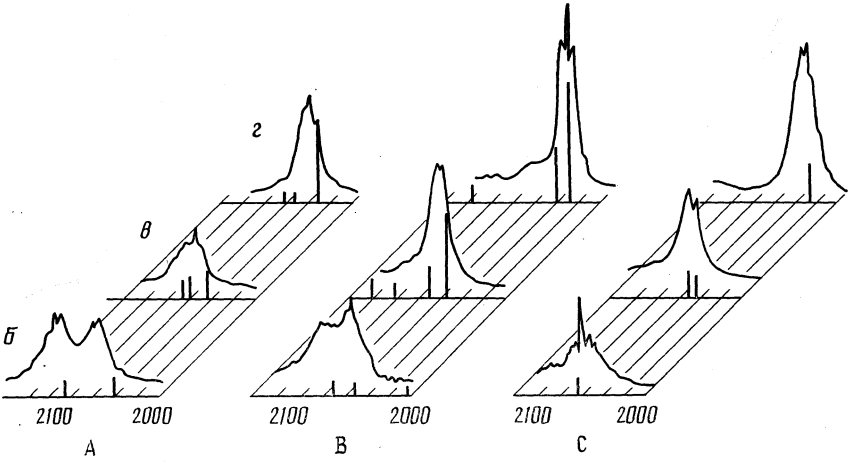



Рис. 3. Колебательные спектры изотопомеров N-метил($D_1$, $D_2$, $D_3$)-аминов в области симметричных валентных колебаний связей C–D: A, B, C; *б*, *в*, *г* – см. рис. 2

том, что преимущество не связано с определенной позицией D относительно цикла, а отражает только наличие резонанса в той или иной конформации. Если это так, то изотопное замещение может в определенных пределах изменять барьер вращения метильной группы.

## Список литературы

1. Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 166 с.
2. *Илиэл З., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. 294 с.

3. *Сербиновская Л. В., Ким С. М., Агашкин О. В., Мулдагалиев Х. Х.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 6. С. 1379.
4. *Рубанюк Н. Н., Ким С. М., Агашкин О. В., Мулдагалиев Х. Х.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 38.
5. *Forsith D. A., Hanley J. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7930.
6. *Tsuda M., Kawazoe J.* // J. Chem. Pharm. Bull. 1968. V. 16. P. 702.

Академия наук КазССР
Институт химических наук
Алма-Ата

Поступила в редакцию
4.VI.1990

---

УДК 535.37

© 1991 г.

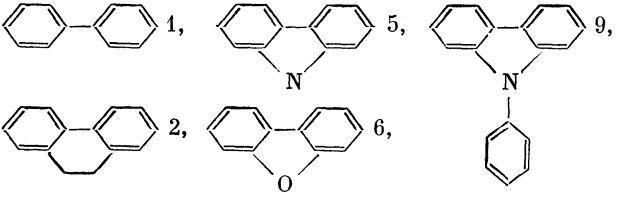
*Нижегородов Н. И., Зволинский В. П.*

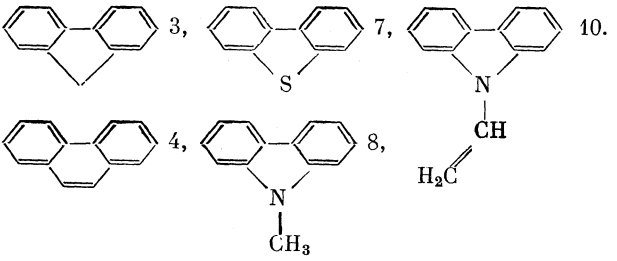
# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ПАРАМЕТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КОНСТАНТУ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В МОЛЕКУЛАХ С БИФЕНИЛЬНОЙ ОСНОВОЙ

Изучены закономерности изменения спектрально-люминесцентных свойств в ряду веществ с бифенильной основой. Показано, что при переходе от неплоской молекулы к более плоской и жесткой квантовый выход может меняться неоднозначно, тогда как величина константы интеркомбинационной конверсии $K_{st}$ уменьшается, причем это уменьшение можно однозначно связать со степенью жесткости и копланарности молекулы. Установлено, что при введении в молекулу тяжелого атома квантовый выход имеет тенденцию к уменьшению, а величина $K_{st}$ возрастает, последнее однозначно связано с атомной массой введенного атома.

В ряде фундаментальных работ отмечалось, что с ростом жесткости и копланарности ароматических молекул растет квантовый выход флуоресценции ($\gamma$) [1–4]. В то же время влияние жесткости и копланарности молекулы на другие параметры флуоресценции, в частности на константу интеркомбинационной конверсии, изучено далеко недостаточно. Известен также «эффект внутреннего тяжелого атома» [3], приводящий к росту спин-орбитального взаимодействия и, следовательно, к росту константы интеркомбинационной конверсии ($K_{st}$), однако факт этот, как правило, доказывается падением квантового выхода флуоресценции, а не численными значениями $K_{st}$.

В данной работе изучены закономерности изменения спектрально-люминесцентных свойств в ряду веществ с бифенильной основой: бифенил (1), 9,10-дигидрофенантрен (2), флуорен (3), фенантрен (4), карбазол (5), дибензофуран (6), дибензотиофен (7), N-метилкарбазол (8), N-фенилкарбазол (9) и N-винилкарбазол (10)






Исследованные вещества перекристаллизовывали, возгоняли, чистоту контролировали хроматографическим способом. Ультрафиолетовые спектры поглощения исследуемых веществ измеряли на спектрофлуориметре «Specord UV VIS». В качестве растворителя использовали циклогексан марки «ос. ч.». Спектры флуоресценции растворов исследуемых веществ измеряли на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы «Хитачи». Квантовые выходы флуоресценции растворов измеряли по методике [5]. В качестве эталона использовали сильно разбавленный циклогексановый раствор антрацена, квантовый выход которого, по нашим измерениям, равен 0,24. Радиационные времена жизни измеряли на фазовом флуориметре марки «SLM-4800S», а также на установке, реализующей метод стробирования [6]. Естественные времена жизни флуоресценции ($\tau_0$) вычисляли по формуле [6]

$$\frac{1}{\tau_0} = 2{,}88\cdot 10^{-9} n^2 \langle \nu_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} \int \frac{\varepsilon(\nu)\, d\nu}{\nu}.$$

Обескислороживание осуществляли по методике [7]. Величину $K_{st}$ рассчитывали из следующих соображений. Известно, что квантовый выход сильно разбавленных обескислороженных растворов фотостабильных веществ, т. е. с учетом только мономолекулярных процессов тушения, определяется формулой [2]

$$\gamma^* = \frac{k_f}{k_f + k_s + K_{st}},$$

где $k_f$ – константа скорости флуоресценции, $k_s$ – константа скорости внутренней конверсии. Для области Ермолаева – Свешниковой [8, 9] $k_s \ll k_f + K_{st}$, следовательно:

$$K_{st} = (1-\gamma^*)/\tau_f^*,$$

где $\gamma^*$, $\tau_f^*$ – квантовый выход и время жизни флуоресценции обескислороженного раствора исследуемого вещества. Стоксово смещение ($\Delta\nu_{ст}$) определяется по формуле

$$\Delta\nu_{ст} = \nu^a - \nu^f,$$

где $\nu^a$ и $\nu^f$ – центры тяжести длинноволновой полосы поглощения и спектра флуоресценции. Экспериментальное естественное время жизни флуоресценции определяли по формуле

$$\tau_{0,\,э} = \tau_f/\gamma.$$

Основные параметры флуоресценции изученных веществ приведены в таблице, где $\nu_{00}$ – частота 0–0-перехода, $\Delta\nu_{ст}$ – стоксово смещение флуоресценции, $\gamma$ и $\tau_f$ – квантовый выход и радиационное время флуоресценции, $\tau_{0,\,э}$ и $\tau_{0,\,т}$ – экспериментальное и теоретическое естественное время; звездочкой помечены параметры обескислороженных растворов, $k_f = \gamma^*/\tau_f^*$ – константа скорости флуоресценции.

Ультрафиолетовый спектр поглощения бифенила (спектры поглощения и флуоресценции циклогексановых растворов изученных веществ приведены в [4]) состоит из широкой и бесструктурной $p$-полосы ($\lambda_{макс} = 250$ нм), длинноволновый спад которой маскирует запрещенные $\alpha^*$- и $\alpha$-полосы [10]. Размывание $p$-полосы бифенила объясняется крутильными колебаниями фенильных колец вокруг существующей одинарной связи. В равновесном положении фенильные фрагменты бифенила развернуты относительно друг друга на 23° [11]. Переход от вещества 1 к веществам 2–4 сопровождается повышением копланарности и жесткости молекулы, а также изменением симметрии $D_2$ на $C_{2v}$. Такую же симметрию имеют вещества 5–9, вещество 10 имеет симметрию $C_s$. Из таблицы видно, что в ряду веществ 1–4 большинство параметров флуоресценции, кроме $K_{st}$, ведет себя неоднозначно, $K_{st}$ в этом ряду уменьшается с $3{,}38\cdot 10^7$ до $0{,}56\cdot 10^7$ $с^{-1}$.

**Основные параметры флуоресценции циклогексановых растворов веществ с бифенильной основой**

| Вещество | $\nu_{00}$, см$^{-1}$ | $\Delta\nu_{ст}$, см$^{-1}$ | $\gamma$ | $\tau_f$, нс | $\tau_{0,э}$, нс | $\gamma^*$ | $\tau_f^*$, нс | $\tau_{0,э}^*$, нс | $\tau_{0,т}$, нс | $k_f \cdot 10^{-7}$ | $K_{st} \cdot 10^{-7}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 34 700 | 9260 | 0,16 | 16,0 | 100,0 | 0,25 | 22,2 | 89,0 | 2,3 | 1,12 | 3,38 |
| 2 | 32 740 | 3480 | 0,46 | 9,6 | 20,9 | 0,64 | 14,7 | 22,9 | 20,5 | 4,35 | 2,45 |
| 3 | 33 140 | 2740 | 0,72 | 10,0 | 13,9 | 0,90 | 12,6 | 14,0 | 12,3 | 7,14 | 0,79 |
| 4 | 28 800 | 3260 | 0,11 | 47,5 | 432,0 | 0,31 | 122,0 | 393,3 | 376,0 | 0,25 | 0,56 |
| 5 | 30 060 | 3080 | 0,34 | 16,1 | 47,3 | 0,54 | 21,2 | 39,0 | 19,8 | 2,50 | 2,17 |
| 6 | 32 200 | 3600 | 0,48 | 7,3 | 15,2 | 0,60 | 9,0 | 15,0 | 3,5 | 6,66 | 4,44 |
| 7 | 30 580 | 3040 | 0,08 | 2,6 | 32,5 | 0,09 | 3,0 | 33,3 | 29,3 | 3,00 | 30,3 |
| 8 | 29 080 | 2940 | 0,46 | 17,0 | 36,9 | 0,64 | 19,2 | 30,0 | 19,0 | 3,33 | 1,87 |
| 9 | 29 260 | 2920 | 0,33 | 10,3 | 31,2 | 0,43 | 13,7 | 32,0 | 24,0 | 3,10 | 4,16 |
| 10 | 29 320 | 3000 | 0,32 | 9,0 | 28,1 | 0,42 | 10,2 | 24,3 | 18,0 | 4,12 | 5,69 |

Обращает на себя внимание резкое уменьшение квантового выхода при переходе от флуорена к фенантрену, хотя фенантрен по сравнению с флуореном является не менее жестким и копланарным. Объясняется это резким по сравнению с флуореном уменьшением константы скорости флуоресценции ($k_f$) фенантрена, что связано с изменением природы «флуоресцирующей» полосы. У флуорена «флуоресцирует» $\alpha^*$-полоса [12], а у фенантрена, как и в случае вещества 1, флуоресцирует запрещенная $\alpha$-полоса. Это подтверждается расчетами, выполненными методами PPP и INDO/S. Следует, однако, отметить, что фенантрен не является *изо*-$\pi$-электронным веществом по отношению к веществам 1–3.

Противоположная тенденция в изменении величин $K_{st}$ прослеживается у веществ 8–10. По мере увеличения некопланарного фрагмента молекулы растет $K_{st}$ и падает, хотя и незначительно, $\gamma$, что объясняется крутильными колебаниями заместителя у атома азота. Обращает на себя также внимание следующая закономерность: по мере роста жесткости и копланарности молекулы уменьшаются величины $\nu_{00}$ и $\Delta\nu_{ст}$.

Интересна закономерность изменения $K_{st}$ в ряду веществ 3, 5–7. В этом ряду $\gamma$ ведет себя неоднозначно, хотя имеет тенденцию к снижению, а $K_{st}$ увеличивается с $0{,}79 \cdot 10^7$ до $30{,}3 \cdot 10^7$ с$^{-1}$, т. е. увеличивается более чем в 38 раз, что объясняется эффектом внутреннего тяжелого атома.

## Список литературы


1. *Левшин В. Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.: ГИТТЛ, 1951. С. 192.
2. *Теренин А. Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. С. 121–123, 293.
3. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 408, 417.
4. *Berlman I. B.* Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N. Y.; L., 1971. P. 48–50, 176–211.
5. *Черкасов А. С.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 12. С. 2209.
6. *Биркс Дж., Манро И.* // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105. № 3. С. 251.
7. *Аристов А. В., Кузин В. А., Черкасов А. С.* // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 33. С. 330.
8. *Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б.* // Там же. 1964. Т. 16. С. 587.
9. *Ermolaev V. L., Sveschnikova E. B.* // Acta Phys. Polon. 1968. V. 34. P. 771.
10. *Momicchiolly F., Rastelly A.* // J. Chem. Soc. (B). 1970. P. 1354.
11. *Tanaka M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. P. 3382.
12. *Нижегородов Н. И., Зволинский В. П., Простаков Н. С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2643.



Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва



Поступила в редакцию
6.VI.1990

УДК 541.130+541.183.03
© 1991 г.

*Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н.*

# О ВЛИЯНИИ РАДИУСА ПОР НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ ПОРИСТЫМИ СТЕКЛАМИ

Измерена электропроводность воды в ряду однороднопористых стекол с эффективными радиусами пор ($r_{эф}$) от 2,5 до 47,3 нм. Установлено, что во всех случаях в определении средней величины удельной электропроводности $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ доминирует вклад от ее поверхностной составляющей. Показано выполнение гиперболической зависимости $\varkappa^{ср}_{H_2O}=\varkappa_0+2K_п/r_{эф}$; значения постоянных $\varkappa_0=(4{,}0\pm0{,}3)\cdot10^{-6}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ и $K_п=(8{,}0\pm0{,}1)\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$ характеризуют специфику протонной электропроводности в системе вода – пористое стекло.

В предыдущем сообщении [1] была экспериментально получена и проанализирована зависимость протонной электропроводности (ПЭ) от величины адсорбции воды в пористом стекле с эффективным радиусом пор $r_{эф}=4{,}1$ нм, показана повышенная ПЭ полислойно адсорбированной воды по сравнению с капиллярно-конденсированной. В данной работе с целью выявления зависимости ПЭ воды от радиуса пор адсорбента измерения, аналогичные проведенным в [1], осуществлены для ряда пористых стекол с величинами $r_{эф}$, изменяющимися от 2,5 до 47,3 нм. Предполагалось, что отличия электропроводности проявятся наиболее отчетливо в области малых, но существенно отличающихся радиусов пор. С этой точки зрения измерения в однороднопористых стеклах могут дать ответ на вопрос о самом существовании и характере зависимости ПЭ от $r_{эф}$.

Ряд пористых стекол с преобладающими радиусами пор, указанными в таблице, был получен в виде пластин толщиной 1 мм путем варьирования режимов предварительной термообработки и условий последующего выщелачивания натриевоборосиликатного стекла ДВ-1; величины $r_{эф}$ определены методом ртутной порометрии или по параметрам петли гистерезиса изотерм адсорбции воды [1]. Методика параллельных измерений адсорбции и ПЭ описана в [1]; там же приведены результаты, свидетельствующие о протонной природе электропереноса. В таблице $d_{каж}$ – кажущаяся плотность пористых стекол, $a$ – адсорбция воды, $q$ – полное ее содержание в межэлектродном пространстве, $I_п$ – полная сила тока, $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ – средняя удельная электропроводность (величины $a$, $q$, $I_п$, $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ определены при $p/p_s=0{,}995$).

На рис. 1, включающем типичные экспериментальные результаты для трех пористых стекол, $I_п$ представляет собой стационарную величину полной силы тока, измеренного при 298 К поперек пластин с площадью 0,16 см$^2$ и приложенном напряжении 1 В; $q_{H_2O}$ – количество воды, адсорбированной образцом и заключенной в межэлектродном зазоре. Прежде всего отметим главное: в интервале совместимых значений $q_{H_2O}$ одни и те же количества воды обладают тем более высокой ПЭ, чем уже поры, в которых они распределены. Отчетливая нелинейность зависимостей

| $r_{эф}$, нм | $d_{каж}$, г/см$^3$ | $a$, г/г | $q\cdot10^3$, г | $I_п\cdot10^6$, А | $\varkappa^{ср}_{H_2O}\cdot10^4$, Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,5 | 1,64 | 0,1494 | 3,90 | 2,45 | 6,27 |
| 3,6 | 1,58 | 0,1792 | 2,03 | 0,90 | 4,45 |
| 4,1 | 1,64 | 0,1514 | 3,96 | 1,74 | 4,39 |
| 8,2 | 1,07 | 0,4650 | 7,91 | 1,72 | 2,17 |
| 10,6 | 0,83 | 0,7447 | 9,83 | 1,60 | 1,63 |
| 17,9 | 1,29 | 0,2110 | 4,33 | 0,28 | 0,65 |
| 47,3 | 1,11 | 0,4920 | 8,68 | 0,30 | 0,34 |

[1] Авторы приносят благодарность Т. М. Буркат и В. М. Белугиной за предоставление ряда стекол и помощь при исследовании их структурных и адсорбционных параметров.

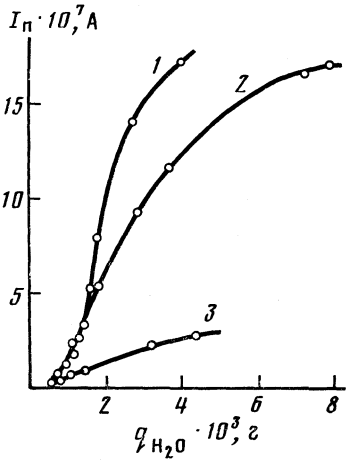



Рис. 1

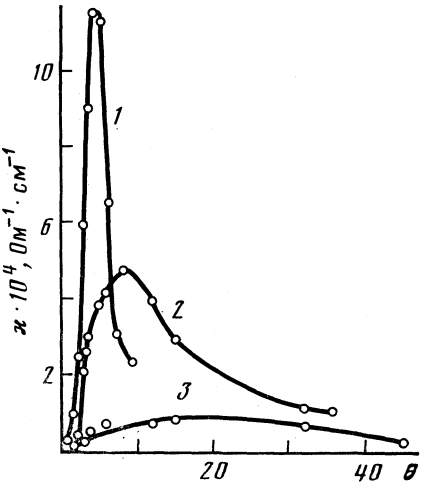



Рис. 2

Рис. 1. Зависимости силы тока от количества воды в межэлектродном зазоре в пористых стеклах с $r_{эф}$=4,1 (*1*), 8,2 (*2*), 17,9 нм (*3*)

Рис. 2. Условная удельная электропроводность как функция заполнения пористых стекол водой при $r_{эф}$=4,1 (*1*), 8,2 (*2*), 17,9 нм (*3*)

$I_п(q_{H_2O})$ свидетельствует о неравноценности вкладов в ПЭ по существу каждой «очередной порции» воды. Из сопоставления данных рис. 1 с изотермами адсорбции следует, что значительный рост величин $I_п$ наблюдается во всех случаях в основном в области полимолекулярной адсорбции; заключительные участки зависимостей *1–3* на рис. 1 отвечают капиллярной конденсации воды и характеризуются заметно сниженным темпом роста ПЭ.

Графическое дифференцирование зависимостей (рис. 1) позволяет получить величины $\varkappa$ с размерностью $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; назовем их условными удельными электропроводностями, отдавая себе отчет в том, что текущие значения $\varkappa$ отвечают электропроводности микроколичеств воды, искусственно пересчитанной на макрообъем. На рис. 2 приведены полученные таким образом характерные распределения зависимости $\varkappa$ от степени заполнения (количества рассчитанных в рамках теории БЭТ статистических мономолекулярных слоев воды), по существу иллюстрирующие степень участия в протонном переносе слоев по мере «удаления» от стенок стекла. Ширина распределений регламентируется объемами сорбционного пространства стекол, заполняемого водой.

Важно отметить, что рост $\varkappa$ – и это особенно заметно в стеклах с относительно малыми $r_{эф}$=4,1; 8,2 нм – продолжается вплоть до начала конденсационного заполнения пор, вслед за чем удельная электропроводность снижается. Вода, адсорбированная в порах с $r_{эф}$=17,9 нм в этом смысле существенно более однородна: распределение $\varkappa(\theta)$ не имеет явно выраженного экстремума. Вместе с тем очевидно (рис. 2), что и в области объемного заполнения пространства пор водой величина $\varkappa$ остается существенно повышенной по сравнению с жидкостью, что соответствует общему (распространяемому и на растворы электролитов) положению [2, 3] о соотношении электропроводностей в объемной фазе и капиллярных системах.

Два фактора – концентрация и подвижность протонов – имеют свою специфику в случае воды в порах и могут отвечать за повышенную величину протонной электропроводности. Возрастание концентрации протонов в граничных слоях может быть связано [4, 5] как с увеличением константы диссоциации самой воды, так и протонодонорными свойствами поверхностных силанолов ≡Si–OH. В связи с этим характерно, например, что водные суспензии кремнезема всегда имеют отчетливую кислую реакцию и могут быть количественно оттитрованы щелочью [6]. Тем не менее, наш опыт исследования ПЭ [1, 7–9] позволяет считать, что в случае адсорбированного состояния доминирующим фактором в ее определении является структурная организация воды и связанные с ней условия переноса протонов. На качественном уровне

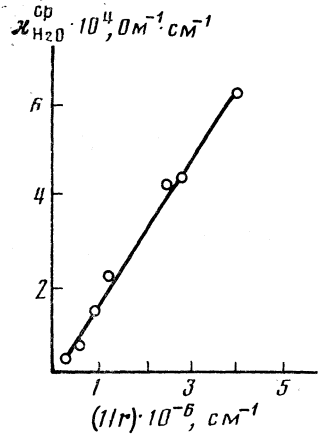



Рис. 3. Зависимость средней удельной электропроводности воды в пористых стеклах от обратной величины эффективного радиуса

объяснение наблюдаемым изменениям $\varkappa$ (рис. 2) может быть дано с привлечением представлений об эстафетном механизме ПЭ [3, 7–9], в соответствии с которым эффективность переноса протонов обусловливается прежде всего наличием и протяженностью квазилинейных цепочек водородных связей.

Экспериментальные результаты (рис. 1, 2) дают основание предполагать, что последнее условие с наибольшей вероятностью выполняется в порах малого радиуса с повышенным адсорбционным потенциалом. Однако, несмотря на благоприятное структурирующее действие поверхности, молекулы монослоя довольно жестко фиксированы на специфических центрах адсорбции – гидроксилах, что в значительной степени препятствует выполнению следующего условия эстафетного переноса – необходимого разворота молекул в цепи в результате прохождения по ней протона [3, 7–9]. По мере увеличения степени заполнения в определенной степени наследуется структура монослоя, вместе с тем возрастает молекулярная подвижность воды, и в результате становится возможным заметный рост $\varkappa$ (рис. 2). Указанная тенденция может прогрессировать вплоть до значительных величин заполнения (рис. 2), однако в основном в области полимолекулярной адсорбции. В дальнейшем в ходе капиллярной конденсации образуется жидкоподобная фаза воды, обладающая пониженной электропроводимостью по сравнению с адсорбированными пристеночными слоями.

Для ряда стекол с преобладающими радиусами пор от 2,5 до 47,3 нм можно оценить величины средних удельных электропроводностей $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ в виде отношений предельных значений измеренных токов к полному содержанию воды в межэлектродном пространстве при $p/p_s$=0,995 (таблица). В указанном ряду $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ снижается более чем на порядок; аналитическая форма ее зависимости от $r$ в приближении цилиндрического строения пор дается соотношением [2, 3]

$$\varkappa^{ср}_{H_2O} = \varkappa_0 + 2K_п/r_{эф},$$

в котором условно выделяются объемная ($\varkappa_0$) и поверхностная составляющие удельной электропроводности, $K_п$ – коэффициент, не зависящий от радиуса пор. Рис. 3 демонстрирует хорошее соответствие экспериментальных данных указанной зависимости; обработка результатов методом наименьших квадратов приводит к следующей оценке величин: $\varkappa_0=(4{,}0\pm0{,}3)\cdot10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и $K_п=(8{,}0\pm0{,}1)\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$. Численное сравнение показывает, что для пористого стекла с $r_{эф}$=2,5 нм вклад в $\varkappa^{ср}_{H_2O}$ от поверхностной составляющей удельной электропроводности превышает $\varkappa_0$ более чем в 100 раз, и даже в случае $r_{эф}$=47,3 нм – почти на порядок.

Мы полагаем, что полученные значения постоянных $\varkappa_0$ и $K_п$ характеристичны, т. е. отражают конкретную специфику ПЭ в системе вода – пористое стекло. Так, коэффициент поверхностной удельной электропроводности $K_п$, очевидно, определяется кислотными свойствами и структурирующим действием гидроксилированной поверхности кремнезема на адсорбированную воду. Сравнительно высокое значение $\varkappa_0$ также несет на себе биографический отпечаток, поскольку получено экстраполяцией экспериментальной зависимости $\varkappa$ в порах стекла к $1/r_{эф}=0$. Общее увеличение

электропроводности в гетерогенной системе должно, по-видимому, сопровождаться ростом как $\varkappa_0$, так и $K_п$. В связи с этим можно отметить, что измерения в случае суспензий кварца, а также стеклянных нитей, сфер и капилляров [2, 3, 10, 11] в разбавленных растворах электролитов ($10^{-3}$–$10^{-5}$ моль/л NaCl, KCl, HCl) привели к значениям $K_п = 10^{-9} \div 10^{-10}$ Ом$^{-1}$.

### Список литературы


1. *Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1650.
2. *Григоров О. И.* Электрокинетические явления. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 197 с.
3. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наук. думка, 1983. 160 с.
4. *Derjaguin B. V., Churaev N. V.* // Progr. Surf. Sci. 1981. V. 114. № 1. P. 69.
5. *Киселев В. Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 340 с.
6. *Лобов Б. И., Кальницкий А. М., Бекман В. В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 12. С. 3035.
7. *Пак В. Н., Вентов Н. Г.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 491.
8. *Пак В. Н., Вентов Н. Г.* // Там же. 1980. Т. 54. № 2. С. 399.
9. *Пак В. Н., Вентов Н. Г.* // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 317.
10. *Голуб Т. П., Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А. и др.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 428.
11. *Чардынская Е. Ю., Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А., Кулепова Е. В.* // Там же. 1986. Т. 48. № 3. С. 589.



Ленинградский педагогический институт
им. А. И. Герцена



Поступила в редакцию
21.II.1990


---


УДК 541.123.3



© 1991 г.



***Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.***


## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ I. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК В СЛУЧАЕ ОДНОКРАТНОГО ВЫРОЖДЕНИЯ МАТРИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ


Предложен новый метод термодинамического исследования критических явлений. Установлены возможные типы критических точек в случае однократного вырождения матрицы устойчивости.


В соответствии с [1], критерий устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния при постоянных давлении и температуре имеет следующий вид:

$$\frac{1}{2!}(\delta^2\zeta)_{p,T} + \frac{1}{3!}(\delta^3\zeta)_{p,T} + \frac{1}{4!}(\delta^4\zeta)_{p,T} + \ldots \geqslant 0, \qquad (1)$$

где $p$ – давление; $T$ – температура; $\delta^n\zeta$ – $n$-я вариация термодинамического потенциала Гиббса $\zeta$.

Рассматривая $\zeta$-потенциал как функцию молярных долей и считая, что фаза со-

держит один моль смеси, выражение (1) можно записать таким образом

$$\frac{1}{2!}\sum_{ij}^{n-1}\zeta_{ij}\,dx_i\,dx_j+\frac{1}{3!}\sum_{ijl}^{n-1}\zeta_{ijl}\,dx_i\,dx_j\,dx_l+$$

$$+\frac{1}{4!}\sum_{ijlr}^{n-1}\zeta_{ijlr}\,dx_i\,dx_j\,dx_l\,dx_r+\ldots\geqslant 0, \tag{2}$$

где

$$\zeta_{ij\ldots z}\equiv\left(\frac{\partial^m\zeta}{\partial x_i\,\partial x_j\ldots\partial x_z}\right)_{p,T}, \tag{3}$$

$x_i$ – молярная доля $i$-го компонента. Отметим, что здесь и далее величины $\zeta_{ij\ldots z}$ относятся к некоторому исходному состоянию, которое в силу выражения (2) является устойчивым.

Введем новые переменные состава $\xi_p$, удовлетворяющие соотношениям

$$\xi_p=\sum_{i=1}^{n-1}c_{pi}x_i, \tag{4}$$

где $\{c_{pi}\}$ – вещественная ортогональная матрица с постоянными коэффициентами. Выберем преобразование $\{c_{pi}\}$ таким образом, чтобы оно приводило вещественную симметричную матрицу $\{\zeta_{ij}\}$ к диагональному виду. Последнее, согласно [2], всегда возможно. Это означает, что для тройных систем

$$(\delta^2\zeta)_{p,T}=\sum_{ij}^{2}\zeta_{ij}\,dx_i\,dx_j=\tilde{\zeta}_{11}d\xi_1{}^2+\tilde{\zeta}_{22}d\xi_2{}^2. \tag{5}$$

С учетом линейности преобразования (4) справедлива следующая формула:

$$\zeta_{ij}\equiv\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i\,\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sum_{p=1}^{2}\frac{\partial\zeta}{\partial\xi_p}\frac{\partial\xi_p}{\partial x_j}\right)=$$

$$=\sum_{pr}^{2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\xi_p\,\partial\xi_r}\frac{\partial\xi_p}{\partial x_j}\frac{\partial\xi_r}{\partial x_i}=\sum_{pr}^{2}\tilde{\zeta}_{pr}c_{pj}c_{ri}. \tag{6}$$

Выражение (6) легко обобщить на производные высших порядков.

Приняв во внимание соотношения (4) и ортогональность преобразования $\{c_{pi}\}$, неравенство (2) для тройной системы можно записать в таком виде

$$\frac{1}{2!}\sum_{i}^{2}\tilde{\zeta}_{ii}d\xi_i{}^2+\frac{1}{3!}\sum_{ijl}^{2}\tilde{\zeta}_{ijl}\,d\xi_i\,d\xi_j\,d\xi_l+$$

$$+\frac{1}{4!}\sum_{ijlr}^{2}\tilde{\zeta}_{ijlr}d\xi_i\,d\xi_j\,d\xi_l\,d\xi_r+\ldots\geqslant 0. \tag{7}$$

Поскольку исходное состояние устойчиво, то, как было показано в [1],

$$\tilde{\Delta}_2\equiv\begin{vmatrix}\tilde{\zeta}_{11} & 0\\ 0 & \tilde{\zeta}_{22}\end{vmatrix}\geqslant 0,\quad \tilde{\zeta}_{11}\geqslant 0,\quad \tilde{\zeta}_{22}\geqslant 0. \tag{8}$$

Допустим сначала, что

$$\tilde{\zeta}_{11}>0, \quad \tilde{\zeta}_{22}>0. \tag{9}$$

Тогда очевидно, что исходное состояние не лежит на границе устойчивости. Для настоящего сообщения подобный случай интереса не представляет.

Предположим теперь, что

$$\tilde{\zeta}_{11}=0, \quad \tilde{\zeta}_{22}>0. \tag{10}$$

Случай, когда $\tilde{\zeta}_{11}>0$, а $\tilde{\zeta}_{22}=0$, легко сводится к предыдущему перенумерацией компонентов и поэтому не требует отдельного рассмотрения.

При условиях (10) неравенство (7) примет вид

$$\frac{1}{2!}\tilde{\zeta}_{22}\,d\xi_2^2+\frac{1}{3!}(\tilde{\zeta}_{111}\,d\xi_1^3+3\tilde{\zeta}_{112}\,d\xi_1^2\,d\xi_2+3\tilde{\zeta}_{122}\,d\xi_1\,d\xi_2^2+\tilde{\zeta}_{222}\,d\xi_2^3)+\frac{1}{4!}(\tilde{\zeta}_{1111}\,d\xi_1^4+$$

$$+4\tilde{\zeta}_{1112}\,d\xi_1^3\,d\xi_2+6\tilde{\zeta}_{1122}\,d\xi_1^2\,d\xi_2^2+4\tilde{\zeta}_{1222}\,d\xi_1\,d\xi_2^3+\tilde{\zeta}_{2222}\,d\xi_2^4)+\ldots\geqslant 0. \tag{11}$$

Из выражения (11) вытекает, что на векторах $(d\xi_1, 0)$ справедливо неравенство

$$\frac{1}{3!}\tilde{\zeta}_{111}\,d\xi_1^3+\frac{1}{4!}\tilde{\zeta}_{1111}\,d\xi_1^4+\ldots\geqslant 0. \tag{12}$$

Поскольку примыкающие состояния бесконечно мало отличаются от исходного, в ряду, стоящем в левой части выражения (12), можно пренебречь членами выше 3-го порядка малости. Поэтому

$$\tilde{\zeta}_{111}d\xi_1^3+\ldots\geqslant 0. \tag{13}$$

Так как кубическая форма всегда знакопеременна, то из неравенств (12) и (13) следует, что

$$\tilde{\zeta}_{111}=0, \quad \tilde{\zeta}_{1111}\geqslant 0. \tag{14}$$

Допустим, что

$$\tilde{\zeta}_{1111}>0. \tag{15}$$

Характер фазовой диаграммы в окрестности какой-либо точки определяется тем, принадлежит ли она границе устойчивости относительно непрерывных изменений состояния или нет. Ответ на этот вопрос можно получить, исследовав знак определителя

$$\Delta_2'=\tilde{\zeta}_{11}'\tilde{\zeta}_{22}'-\tilde{\zeta}_{12}'^2 \tag{16}$$

в примыкающих к исходному состояниях, величины относящиеся к которым обозначены штрихами сверху.

Разложим функции $\zeta_{ij}'$ в ряд в окрестности исходного состояния. Тогда, учтя первые из условий (10) и (14), а также то, что $\tilde{\zeta}_{12}=0$, получим

$$\tilde{\zeta}_{11}'=\tilde{\zeta}_{112}\,d\xi_2+\frac{1}{2!}(\tilde{\zeta}_{1111}\,d\xi_1^2+2\tilde{\zeta}_{1112}\,d\xi_1\,d\xi_2+\tilde{\zeta}_{1122}\,d\xi_2^2)+\ldots, \tag{17}$$

$$\tilde{\zeta}_{12}'=\tilde{\zeta}_{112}\,d\xi_1+\tilde{\zeta}_{122}\,d\xi_2+\frac{1}{2!}(\tilde{\zeta}_{1112}\,d\xi_1^2+2\tilde{\zeta}_{1122}\,d\xi_1\,d\xi_2+\tilde{\zeta}_{1222}\,d\xi_2^2)+\ldots, \tag{18}$$

$$\tilde{\zeta}_{22}'=\tilde{\zeta}_{22}+\tilde{\zeta}_{122}\,d\xi_1+\tilde{\zeta}_{222}\,d\xi_2+\frac{1}{2!}(\tilde{\zeta}_{1122}\,d\xi_1^2+2\tilde{\zeta}_{1222}\,d\xi_1\,d\xi_2+\tilde{\zeta}_{2222}\,d\xi_2^2)+\ldots. \tag{19}$$

Подставив формулы (17)–(19) в выражение (16), будем иметь

$$\Delta_2'=\tilde{\zeta}_{22}\tilde{\zeta}_{112}\,d\xi_2+\frac{\tilde{\zeta}_{22}}{2!}\left[\tilde{\zeta}_{1111}\,d\xi_1^2+2\tilde{\zeta}_{1112}\,d\xi_1\,d\xi_2+\left(\tilde{\zeta}_{1122}-\frac{2\tilde{\zeta}_{122}^2}{\tilde{\zeta}_{22}}\right)d\xi_2^2\right]+\ldots. \tag{20}$$

Предположим сперва, что

$$\tilde{\zeta}_{112}\neq 0. \tag{21}$$

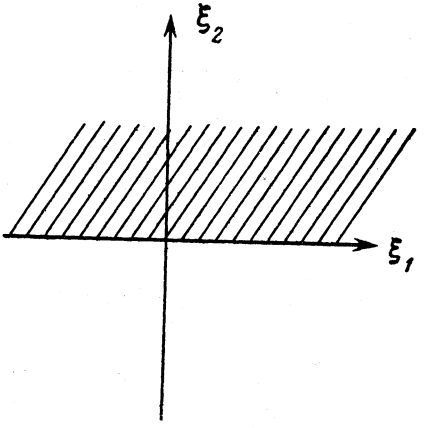



Рис. 1

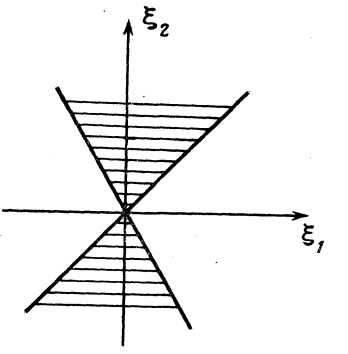



Рис. 3

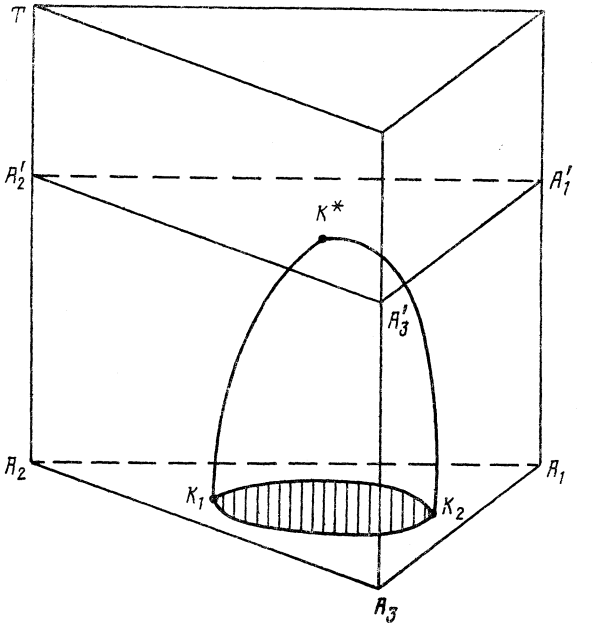



Рис. 2

Тогда, выбрав соответствующим образом ось координат $0\xi_2$, всегда можно добиться, чтобы выполнялось неравенство

$$\tilde{\zeta}_{112}<0. \tag{22}$$

Отсюда, учтя в разложении (20) только члены 1-го порядка малости, можно записать

$$\Delta_2'\gtrless 0, \quad \text{если} \quad d\xi_2\leqslant 0. \tag{23}$$

Поэтому очевидно, что исходное состояние лежит на границе устойчивости, направление которой совпадает с направлением вектора (1,0). Рассмотренный случай в системе координат $(\xi_1, \xi_2)$ схематически изображен на рис. 1, где, как и далеэ, жирными линиями обозначены границы устойчивости, лабильные области, отвечающие условию $\Delta_2'<0$, заштрихованы, а исходное состояние находится в начале координат. Отметим, что этот случай наблюдается в обыкновенной критической точке равновесия жидкость – жидкость.

Предположим теперь, что

$$\tilde{\zeta}_{112}=0. \tag{24}$$

Тогда, в соответствии с разложением (20), знак $\Delta_2'$ будет определяться членом 2-го порядка малости.

Рассмотрим три мыслимых варианта. Предположим сперва, что квадратичная форма

$$\varphi\equiv\tilde{\zeta}_{1111}\,d\xi_1^2+2\tilde{\zeta}_{1112}\,d\xi_1\,d\xi_2+(\tilde{\zeta}_{1122}-2\tilde{\zeta}_{122}^2/\tilde{\zeta}_{22})\,d\xi_2^2 \tag{25}$$

положительно определена, т. е.

$$\tilde{\zeta}_{1111}(\tilde{\zeta}_{1122}-2\tilde{\zeta}_{122}^2/\tilde{\zeta}_{22})-\tilde{\zeta}_{1112}^2>0. \tag{26}$$

В этом случае в любых примыкающих к исходному состояниях система устойчива. Поскольку же на основании первых из выражений (8) и (10) значение $\tilde{\Delta}_2=0$ и, следовательно, само исходное состояние устойчиво и принадлежит границе устойчивости, то очевидно, что оно представляет из себя изолированную критическую точку ($K^*$). Этот случай для системы $A_1A_2A_3$ изображен на рис. 2, где кривая $K_1K^*K_2$ является геометрическим местом критических точек. В точке же $K^*$ критическая поверхность касается плоскости $A_1'A_2'A_3'$, параллельной плоскости $A_1A_2A_3$.

Допустим теперь, что квадратичная форма $\varphi$ знакопеременна, т. е.

$$\tilde{\zeta}_{1111}(\tilde{\zeta}_{1122}-2\tilde{\zeta}_{122}^2/\tilde{\zeta}_{22})-\tilde{\zeta}_{1112}^2<0. \tag{27}$$

Тогда существуют две границы устойчивости, определяемые как решения квадратичного уравнения

$$\left(\tilde{\zeta}_{1122}-\frac{2\tilde{\zeta}_{122}^2}{\tilde{\zeta}_{22}}\right)\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^2+2\tilde{\zeta}_{1112}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}+\tilde{\zeta}_{1111}=0. \tag{28}$$

Этот случай изображен на рис. 3.

Таким образом, при условиях (10), (24) и (27) через точку исходного состояния проходят две границы устойчивости. Это означает, что в указанной точке бинодальные кривые, отвечающие различным двухфазным равновесиям жидкость – жидкость, имеют две общие касательные, направления которых не совпадают. Другими словами, при контакте двух изотерм – изобар расслаивания критическими точками на каждой из них имеет место излом. Отметим, что сформулированное положение без строгого обоснования приведено в монографии [3] Шрейнемакерса и экспериментально подтверждено в работе [4].

В заключение рассмотрим случай, когда квадратичная форма $\varphi$ неотрицательно определена, т. е. $\varphi\geqslant 0$. Тогда, на основании [5],

$$\tilde{\zeta}_{1111}(\tilde{\zeta}_{1122}-2\tilde{\zeta}_{122}^2/\tilde{\zeta}_{22})-\tilde{\zeta}_{1112}^2=0. \tag{29}$$

Из уравнений (28) и (29) вытекает, что равенство нулю квадратичной формы $\varphi$ возможно лишь когда

$$\frac{d\xi_2}{d\xi_1}=-\frac{\tilde{\zeta}_{1111}}{\tilde{\zeta}_{1112}}. \tag{30}$$

Для установления знака $\Delta_2'$ при условии $\varphi=0$ необходимо в разложении (20) учесть члены 3-го порядка малости и формулу (30). Проделав это, легко показать, что

$$\Delta_2'=\rho d\xi_1^3, \tag{31}$$

где

$$\rho=\rho(\tilde{\zeta}_{22},\ \tilde{\zeta}_{i22},\ \tilde{\zeta}_{1ijl},\ \tilde{\zeta}_{11ijl}), \tag{32}$$

а явный вид функции $\rho$ может быть установлен с помощью элементарных преобразований.

Так как в общем случае $\rho\neq 0$, а кубическая форма всегда знакопеременна, то очевидно, что на векторе, направление которого определяется уравнением (30), по разные стороны от исходного состояния $\Delta_2'$ имеет противоположные знаки. Поэтому в рассматриваемом случае в окрестности исходного состояния, причем только по

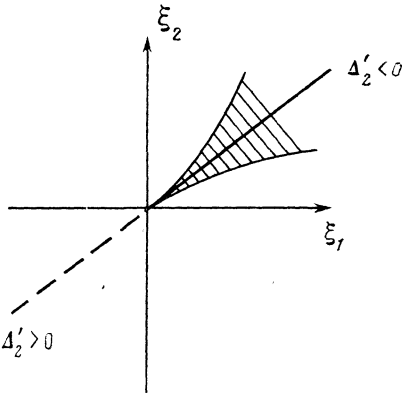



Рис. 4

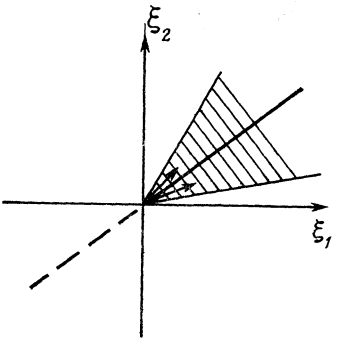



Рис. 5

одну сторону от него и лишь в одном направлении, система становится неустойчивой, распадаясь на две фазы. Примыкающие состояния, расположенные по всем другим направлениям, являются устойчивыми. Соответствующая геометрическая иллюстрация приведена на рис. 4. В окрестности исходного состояния проходит расширяющаяся гетерогенная область. В исходном же состоянии ветви бинодали одновременно касаются границы устойчивости и, следовательно, критическая точка является точкой возврата [5].

Для доказательства касания изотерм – изобар расслаивания границ устойчивости – предположим, что в исходном состоянии их ветви проходят так, как изображено на рис. 5. Тогда очевидно, что при движении из исходного состояния в обозначенных стрелками направлениях система должна становиться неустойчивой, что, как следует из предыдущих выводов, невозможно. Насколько нам известно, критические точки подобного рода до сих пор экспериментально не обнаружены.

## Список литературы

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.: Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 415.
2. *Беллман Р.* Введение в теорию матриц. 2-е изд. М.: Наука, 1976. С. 351.
3. *Roozeboom H. W.. Schreinemakers F. A. H.* Die heterogenen Gleichewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Heft 3. Teil 2. Braunschweig, 1913.
4. *Сазонов В. П.* // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 3. С. 553.
5. *Фихтенгольц Г. М.* Основы математического анализа. Т. 1. 2-е изд. М.: ГИТТЛ, 1956. С. 440.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтехимических процессов
Ленинград

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
4.IV.1990

УДК 541.123.3

© 1991 г.

*Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.*

# КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ II. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК В СЛУЧАЕ ПОЛНОГО ВЫРОЖДЕНИЯ МАТРИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ

С помощью разработанного ранее метода исследования критических явлений предсказаны возможные типы критических точек для случая полного вырождения матрицы устойчивости.

В работе [1] был разработан метод, позволяющий исследовать локальный характер фазовых диаграмм систем рассматриваемого типа в окрестности критических точек. Там же был подробно изучен случай, когда

$$\begin{vmatrix} \tilde{\zeta}_{11} & 0 \\ 0 & \zeta_{22} \end{vmatrix} = 0, \quad \tilde{\zeta}_{11} = 0, \quad \tilde{\zeta}_{22} > 0, \tag{1}$$

где

$$\underbrace{\tilde{\zeta}_{ij\ldots z}}_{m} \equiv \left( \frac{\partial^m \zeta}{\partial \xi_i \partial \xi_j \cdots \partial \xi_z} \right)_{p,\,T}, \tag{2}$$

$p$ – давление; $T$ – температура; $\zeta$ – молярный термодинамический потенциал Гиббса, рассматриваемый как функция введенных переменных состава $\xi_i$. Здесь и далее величины $\tilde{\zeta}_{ij\ldots z}$ относятся к критической точке.

Допустим, что в отличие от условия (1)

$$\tilde{\zeta}_{11} = \tilde{\zeta}_{22} = 0. \tag{3}$$

В работе [1] было установлено, что необходимый критерий устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния в новых переменных состава имеет следующий вид:

$$\frac{1}{2!} \sum_{i}^{2} \tilde{\zeta}_{ii}\, d\xi_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{ijl}^{2} \tilde{\zeta}_{ijl}\, d\xi_i\, d\xi_j\, d\xi_l + \\ + \frac{1}{4!} \sum_{ijlr} \tilde{\zeta}_{ijlr}\, d\xi_i\, d\xi_j\, d\xi_l\, d\xi_r + \ldots \geqslant 0. \tag{4}$$

Учтя равенство (3) и то, что в силу знакопеременности третьей вариации термодинамического потенциала Гиббса для устойчивых состояний

$$\tilde{\zeta}_{ijl} = 0, \tag{5}$$

на основании выражений (4) и (5) можно записать

$$\sum_{ijlr}^{2} \tilde{\zeta}_{ijlr}\, d\xi_i\, d\xi_j\, d\xi_l\, d\xi_r + \ldots \geqslant 0. \tag{6}$$

По аналогии с работой [1] исследуем знак определителя

$$\Delta_2' \equiv \tilde{\zeta}_{11}' \tilde{\zeta}_{22}' - \tilde{\zeta}_{12}'^2 \tag{7}$$

в окрестности критической точки, где все величины со штрихом сверху относятся к состоянию, примыкающему к исходному. Разложив функции $\tilde{\zeta}_{ij}'$ в ряд, учтя условия (3) и (5), а также то, что матрица $\|\tilde{\zeta}_{ij}\|$ имеет диагональный вид, получим

$$\tilde{\zeta}_{ij} = \frac{1}{2!} \sum_{lr}^{2} \tilde{\zeta}_{ijlr}\, d\xi_l\, d\xi_r + \frac{1}{3!} \sum_{lrs}^{2} \tilde{\zeta}_{ijlrs}\, d\xi_l\, d\xi_r\, d\xi_s + \ldots . \tag{8}$$

Подставив разложения (8) в формулу (7), после несложных преобразований с точностью до членов 4-го порядка малости будем иметь

$$\Delta_2' = \frac{1}{4!}\{(\tilde{\xi}_{1111}\tilde{\xi}_{1122} - \tilde{\xi}_{1112}^2)\, d\xi_1^4 + 2(\tilde{\xi}_{1111}\tilde{\xi}_{1222} - \tilde{\xi}_{1112}\tilde{\xi}_{1122})\, d\xi_1^3\, d\xi_2 +$$

$$+ (\tilde{\xi}_{1111}\tilde{\xi}_{2222} + 2\tilde{\xi}_{1112}\tilde{\xi}_{1222} - 3\tilde{\xi}_{1122}^2)\, d\xi_1^2\, d\xi_2^2 + 2(\tilde{\xi}_{1112}\tilde{\xi}_{2222} - \tilde{\xi}_{1122}\tilde{\xi}_{1222}) \times$$

$$\times d\xi_1\, d\xi_2^3 + (\tilde{\xi}_{1122}\tilde{\xi}_{2222} - \tilde{\xi}_{1222}^2)\, d\xi_2^4 + \ldots\}. \qquad (9)$$

Таким образом, вопрос о числе и виде границ устойчивости системы в окрестности критической точки может быть решен путем определения числа действительных корней алгебраического уравнения

$$a\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^4 + b\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^3 + c\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^2 + d\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right) + e = 0, \qquad (10)$$

где $a$, $b$, $c$, $d$, $e$ – действительные коэффициенты, явный вид которых легко установить, если в разложении (9) учесть члены 4-го порядка малости, положить $\Delta_2' = 0$ и разделить обе части полученного выражения на $d\xi_1^4$.

Допустим, что уравнение (10) не имеет действительных корней и значение многочлена, стоящего в его левой части, положительно. Тогда в любой достаточно малой окрестности критической точки система находится в устойчивых состояниях, так как в данном случае ни при каких значениях $\xi_i$ величина $\Delta_2'$ не становится отрицательной. Физический смысл этого случая был вскрыт в работе [1].

Предположим, что уравнение (10) имеет два различных действительных корня $\lambda_1$ и $\lambda_2$. Тогда

$$\Delta_2' = (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_1)\,(d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_2)\,\rho\, d\xi_1^2, \qquad (11)$$

где $\rho$ – некоторая положительно определенная квадратичная форма, явный вид которой не имеет значения. Схематически этот случай изображен на рис. 1. Здесь и далее, как и в [1], жирными линиями проведены границы устойчивости, критическое состояние помещено в начало координат, а в заштрихованных областях $\Delta_2' < 0$ и, следовательно, система гетерогенна. Укажем, что диаграмма аналогичного вида рассматривалась в [1], где было отмечено, что она реализуется при контакте двух бинодалей критическими точками.

Допустим, что уравнение (10) имеет два равных действительных корня $\lambda$, т. е.

$$\Delta_2' = \left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1} - \lambda\right)^2 \omega\, d\xi_1^2, \qquad (12)$$

где $\omega$ – некоторая положительно определенная квадратичная форма. Очевидно, что в данном случае $\Delta_2' = 0$ только на одном векторе, который отвечает соотношению

$$d\xi_2/d\xi_1 = \lambda. \qquad (13)$$

По всем другим направлениям $\Delta_2' > 0$ и, следовательно, система находится в устойчивых состояниях.

Сохраним в разложении (9) величины 5-го порядка малости. Использовав выражения (7), (8) и (13), можно показать, что

$$\Delta_2' = \varphi(\tilde{\xi}_{ijlr},\ \tilde{\xi}_{ijlrs})\, d\xi_1^5, \qquad (14)$$

где явный вид функции $\varphi$ легко установить с помощью элементарных преобразований, которые здесь опущены.

Так как в общем случае

$$\varphi(\tilde{\xi}_{ijlr},\ \tilde{\xi}_{ijlrs}) \neq 0, \qquad (15)$$

а форма 5-й степени всегда знакопеременна, то на векторе, направление которого устанавливается уравнением (13), по разные стороны от исходного состояния определитель $\Delta_2'$ должен иметь противоположные знаки. Фазовые диаграммы подобного типа рассматривались в [1] и поэтому здесь приведен лишь рис. 2, схематично иллюстрирующий этот случай.

Предположим, что уравнение (10) имеет четыре различных действительных

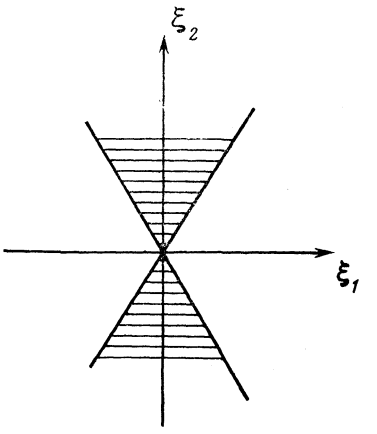



Рис. 1

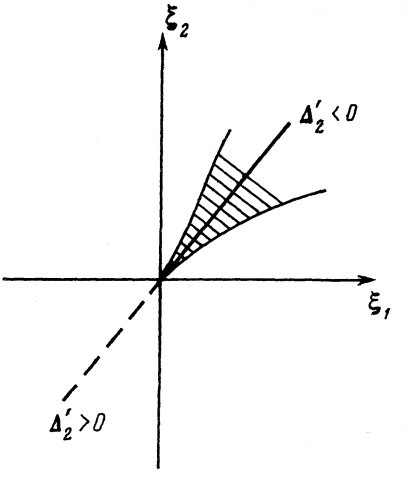



Рис. 2

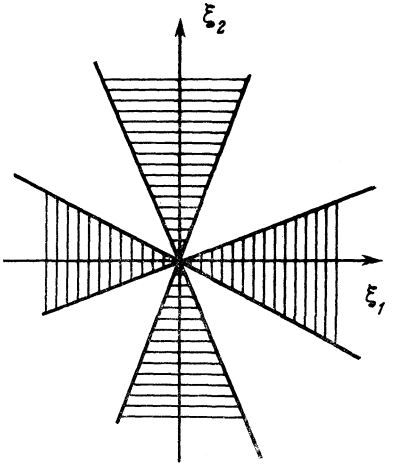



Рис. 3

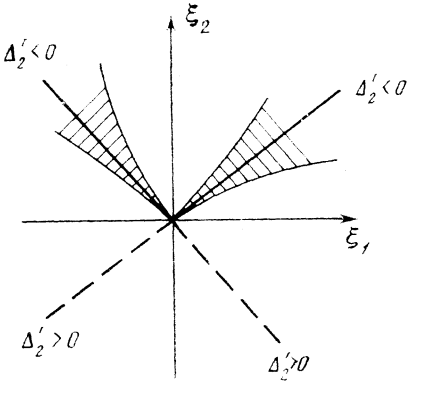



Рис. 4

корня $\lambda_i$ ($i=1, 2, 3, 4$), т. е.

$$\Delta_2' = \prod_{i=1}^{4} (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_i)\, d\xi_1^4. \tag{16}$$

Тогда очевидно, что на плоскости $\xi_1 - \xi_2$ должны существовать четыре области, в которых $\Delta_2' < 0$ (см. рис. 3). Рассматриваемый случай отвечает контакту четырех бинодалей критическими точками.

Допустим, что уравнение (10) имеет четыре действительных попарно равных корня $\lambda_1$ и $\lambda_2$, т. е.

$$\Delta_2' = (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_1)^2 (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_2)^2 d\xi_1^4. \tag{17}$$

В этом случае величина $\Delta_2'$ превращается в нуль на двух векторах, определяемых формулами

$$d\xi_2/d\xi_1 = \lambda_1 \quad \text{и} \quad d\xi_2/d\xi_1 = \lambda_2. \tag{18}$$

Поступив так, как это делалось при выводе выражения (14), можно показать, что с точностью до членов 5-го порядка малости, например для первого и второго урав-

нений (18), справедливы соотношения

$$\Delta_2' = \varphi'(\tilde{\xi}_{ijlr},\ \tilde{\xi}_{ijlrs})\, d\xi_1^5 \tag{19}$$

$$\Delta_2' = \varphi''(\tilde{\xi}_{ijlr},\ \tilde{\xi}_{ijlrs})\, d\xi_1^5. \tag{20}$$

Как вытекает из изложенного выше и результатов работы [1], в данном случае имеет место вариант контакта бинодалей критическими точками, изображенный на рис. 4. Он до сих пор не исследован ни теоретически, ни тем более экспериментально.

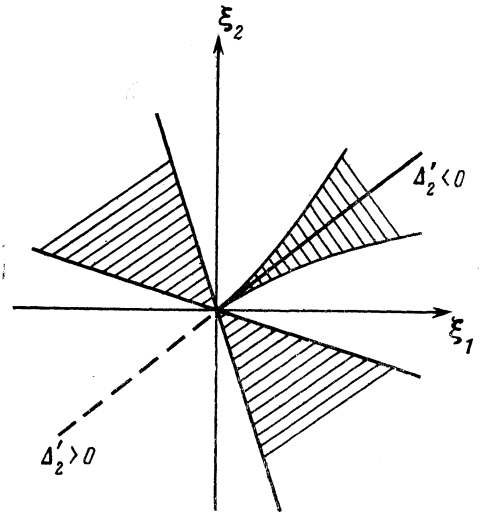



Рис. 5

Предположим, что уравнение (10) имеет четыре действительных корня, три из которых равны друг другу, т. е.

$$\Delta_2' = (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_1)^3 (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_2)\, d\xi_1^4. \tag{21}$$

В этом случае фазовая диаграмма аналогична изображенной на рис. 1. Допустим, что уравнение (10) имеет четыре действительных корня, два из которых равны друг другу, т. е.

$$\Delta_2' = (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_1)^2 (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_2) \cdot (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda_3)\, d\xi_1^4. \tag{22}$$

Тогда очевидно, что в окрестности критической точки проходят три границы устойчивости относительно непрерывных изменений состояния (см. рис. 5).

Предположим, что уравнение (10) имеет четыре действительных корня, причем все они равны, т. е.

$$\Delta_2' = (d\xi_2/d\xi_1 - \lambda)^4 d\xi_1^4. \tag{23}$$

В данном случае характер фазовой диаграммы будет аналогичен изображенному на рис. 2.

В заключение отметим, что результаты, полученные в работе [1] и в настоящем сообщении, не охватывают всех возможных типов критических точек в тройной системе. Действительно, в принципе возможен случай, когда при полном вырождении матрицы устойчивости

$$(\delta^4\zeta)_{p,\,T} \equiv 0, \tag{24}$$

где здесь и далее $\delta^q\zeta$ – $q$-я вариация термодинамического потенциала Гиббса.

Очевидно, что так как при условии (24) для стабильных состояний $\delta^5\zeta \equiv 0$, то необходимый критерий устойчивости критического состояния запишется в следующем виде:

$$(\delta^6\zeta)_{p,T} \geqslant 0, \text{ т. е. } \sum_{ijlrsm} \tilde{\xi}_{ijlrsm}\, d\xi_i\, d\xi_j\, d\xi_l\, d\xi_r\, d\xi_s\, d\xi_m + \ldots \geqslant 0. \tag{25}$$

Применив использованную ранее схему рассуждений, легко показать, что в данном случае число и вид границ устойчивости в окрестности критической точки определяются количеством действительных корней алгебраического уравнения шестой степени относительно $d\xi_2/d\xi_1$ и соотношениями между ними.

## Список литературы

1. *Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.* // Журн. физ. химии. В печати.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов
Ленинград

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
4.IV.1990

УДК 536.63:541.11

© 1991 г.

*Резницкий Л. А.*

# ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Энтальпии образования сверхпроводников $YBa_2Cu_{3,5}O_{7+x}$ и $YBa_2 \cdot Cu_4O_8$ вычислены приближенным методом с учетом изменения координации катионов.

В продолжение начатых расчетов энтальпий образования перовскитоподобных оксидных соединений выполнены оценки $\Delta_f H_{298}$ вновь синтезированных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) составов $YBa_2Cu_{3,5}O_{7+x}$ и $YBa_2Cu_4O_8$ с критическими температурами 40 и 80 К соответственно. Оба соединения были получены при исследовании фазовой $p-T-x$-диаграммы системы Y – Ba – Cu – O при $p_{O_2}$ до 3 кбар в работе [1]. Оценки $\Delta_f H$ проведены ранее описанным методом расчета, который использовался при вычислении $\Delta_f H_{298}(YBa_2Cu_3O_7)$ [2] и привел к хорошему согласию с экспериментальным значением образования $\Delta_f H$ из простых оксидов.

**Энтальпии образования ВТСП ($-\Delta_f H$, кДж/моль)**

| Соединение | I | II | I | II |
|---|---|---|---|---|
| | из оксидов | | из простых веществ | |
| $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ | 142 | 127 | 2773 | 2758 |
| $YBa_2Cu_4O_8$ | 142 | 124 | 2854 | 2836 |

Формулы соединений можно представить в виде $YO_{1,5} \cdot 2BaO \cdot 2{,}5CuO \cdot CuO_{1,5}$ и $YO_{1,5} \cdot 2BaO \cdot 3CuO \cdot CuO_{1,5}$. Соединение $YBa_2Cu_4O_8$ в отличие от хорошо изученного прототипа $YBa_2Cu_3O_7$ содержит еще одну интеркалированную цепь с $CuO_4$, квадрат. Синтез при повышенном давлении кислорода не привел к повышению содержания $Cu^{3+}$ по сравнению с $YBa_2Cu_3O_7$.

Вычисление $\Delta_f H$ образования из простых оксидов проведено с учетом полиэдрического строения соединений $YO_8$, $BaO_{10}$, $Cu^{n+}O_4^-$ квадрат $CuO_4$ – первый вариант, и $YO_8$, $BaO_{10}$, $Cu^{2+}O_5$, $Cu^{3+}O_4$ – квадратно-пирамидальное окружение $Cu^{2+}$ и плоский квадрат $Cu^{3+}O_4$ – второй вариант расчета. Энтальпии изменения координационных чисел (КЧ) катионов ($\delta H$, кДж/г-ат) при формировании кристаллической структуры ВТСП из простых оксидов приведены ниже:

$$Y(6O^{2-}+2\square)_{Y_2O_3} \rightarrow YO_8 \quad 71$$

$$BaO_{6BaO} \rightarrow BaO_{10} \quad -120$$

$$Cu^{2+}O_{4CuO} \rightarrow Cu^{2+}O_5 \quad 7{,}3$$

Энтальпия изменения КЧ иона $Cu^{2+}$ с образованием полуоктаэдра $CuO_5$ принята равной половине энтальпии изменения КЧ при переходе $CuO_4$(квадрат)$\rightarrow CuO_6$(октаэдр). Постулируется, как и в ранее опубликованных расчетах, отсутствие изменения КЧ иона $Cu^{3+}$ при образовании ВТСП из окружения в гипотетическом оксиде трехвалентной меди $Cu_2O_3$. В [3] предполагается квадратная координация $Cu^{3+}O_4$.

В таблице приведены результаты расчетов по обоим (I и II) вариантам $\Delta_f H$ (из простых оксидов) $\approx 0{,}84\,\Sigma\delta H_i$. Постоянство $\Delta_f H$ (из оксидов) независимо от состава в варианте I расчета связано с одинаковым вкладом $\delta H$ для Y и 2Ba, а слабая зависимость $\Delta_f H$ в варианте II отражает изменение $\delta H$ как следствие изменения числа атомов $Cu^{2+}$, меняющих КЧ от 4 в CuO до 5 в ВТСП.

Энтальпии образования ВТСП из простых веществ вычислены с использованием $\Delta_f H_{298}$ индивидуальных оксидов [4] и оценки $\Delta_f H(Cu_2O_3) = -355$ кДж/моль, сделанной в [5].

## Список литературы

1. *Karpinski J., Kaldis E.* // 197th ACS Nat. Dallas. Meet. Tex. Apr. 9 – 14. 1989. P. 750. Abstr. Pap. Washington. Цит. по РЖХимия, 1990. № 8. Б2562.
2. *Резницкий Л. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1943.

3. *Йорай-Кошиц М. А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 906.
4. Термические константы веществ // Справочник под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
5. *Резницкий Л. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 265.

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

Поступила в редакцию
29.VI.1990

---

УДК 539.217.5

© 1991 г.

*Товбин Ю. К., Вотяков Е. В.*

# К РАСЧЕТУ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕОДНОРОДНЫХ МЕМБРАН

Получено выражение для коэффициента проницаемости гомогенно неоднородных мембран. Принято, что процесс переноса молекул описывается с помощью решеточной модели, узлы решетки соответствуют сорбционным центрам. Показано, что модель отражает произвольный спектр локальных составов и строений матрицы. Определены условия применимости модели «двойной сорбции».

Вопрос учета неоднородностей в процессе переноса веществ через мембраны является одним из главных в теории [1–3]. Природа микронеоднородностей обусловлена атомно-молекулярным строением матрицы мембраны и типом потенциала взаимодействия матрицы с молекулами диффузанта. В данной работе рассматривается вопрос расчета проницаемости мембран в зависимости от молекулярных характеристик системы диффузант – матрица, таких как энергия связи молекул с различными сорбционными центрами, состав и распределение центров, вероятности перескоков молекул между соседними центрами.

Известно [1, 2], что в стационарном состоянии поток молекул через мембрану толщиной $L$ определяется выражением:

$$J = -\int_{\theta(0)}^{\theta(L)} D(\theta)\,d\theta,$$

где $\theta$ – заполнение мембраны, $D(\theta)$ – макроскопический коэффициент диффузии. Задача определения функции $D(\theta)$ в зависимости от молекулярных характеристик системы диффузант – матрица очень сложная, поэтому воспользуемся полученным ранее [4, 5] выражением $D(\theta)$, основанным на использовании модели решеточного газа [6].

Считается, что диффузант локализуется в сорбционных центрах матрицы, которые образуют узлы некоторой решетки, и перенос диффузанта связан с его перескоком в соседние свободные центры. Обозначим через $a_q$ – константу сорбции (аналог константы Генри) и через $k_{qp}$ – константу скорости перескока молекулы диффузанта из центра типа $q$ в центр типа $p$. Для них имеют место следующие соотношения:

$$a_q/a_p = k_{pq}/k_{qp}, \quad a_q = a_q^0 \exp \beta Q_q, \quad k_{qp} = k_{qp}^0 \exp(-\beta E_{qp}), \tag{1}$$

где $Q_q$ – энергия связи молекулы с центром типа $q$, $E_{qp}$ – энергия активации перескока, $a_q^0$ и $k_{qp}^0$ – предэкспоненты констант сорбции и перескока, $1 \leqslant q, p \leqslant t$, $t$ – число типов центров матрицы, $\beta = (kT)^{-1}$.

Для неоднородных решеток выражение $D(\theta)$ имеет вид [4, 5]:

$$D(\theta) = \sum_{q=1}^{t} f_q \tilde{z}_q \sum_{p=1}^{t} d_{qp} D_{qp} (d\theta_p/d\theta), \quad z_q f_q d_{qp} = z_p f_p d_{pq}, \tag{2}$$

$$D_{qp} = \lambda^2 [k_{qp}\theta_q + k_{pq}(1-\theta_q)],$$

где $D_{qp}$ – «локальный коэффициент диффузии», характеризующий результирующий поток молекул между центрами типа $q$ и $p$; $\lambda$ – среднее расстояние между центрами; $z_q$ – число соседних узлов вокруг центра $q$, $\tilde{z}_q$ – число каналов перескока молекулы из центра $q$ в соседние плоскости в направлении, параллельном направлению потока; $f_q$ и $d_{qp}$ – функции распределения центров и пар центров, первая из которых характеризует долю центров типа $q$ и описывает состав решетки: $\sum_q f_q=1$, а вторая – характеризует условную вероятность нахождения центра типа $p$ рядом с центром типа $q$ и описывает строение решетки: $\sum_p d_{qp}=1$; $\theta_q$ – парциальное заполнение центров типа $q$; полное заполнение решетки $\theta$ определяется взвешиванием $\theta_q$ с помощью функции распределения центров $f_q$:

$$\theta = \sum_q f_q \theta_q.$$

Учитывая равновесный характер распределения молекул по центрам разного типа, последнее выражение можно переписать в виде

$$\theta = \sum_{q=1}^{t} \frac{f_q y_q \theta_1}{1+(y_q-1)\theta_1}, \quad \theta_q = \frac{y_q\theta_1}{1+(y_q-1)\theta_1}, \quad y_q = \frac{a_q}{a_1}, \tag{3}$$

что позволяет определить производную $d\theta_q/d\theta$.

Если на внешних сторонах мембраны ($\xi=0, L$) реализуется равновесие с газовой фазой ($\theta_q(\xi)=a_qP(\xi)/A_q(\xi)$, $A_q(\xi)=1+a_qP(\xi)$), то подстановка формулы (2) в выражение для стационарного потока $J$ позволяет получить следующую формулу для коэффициента проницаемости ($\Pi=JL/[P(0)-P(L)]$) неоднородных мембран

$$\Pi = \frac{\lambda^2}{P(0)-P(L)} \sum_{q=1}^{t} f_q\tilde{z}_q \left\{ d_{qq}k_{qq}a_q \left[ \frac{P(0)}{A_q(0)} - \frac{P(L)}{A_q(L)} \right] + \right.$$

$$\left. + 2 \sum_{p<q} d_{qp}k_{qp} \frac{a_q}{a_q-a_p} \ln \left[ \frac{A_q(L)A_p(0)}{A_q(0)A_p(L)} \right] \right\}. \tag{4}$$

Таким образом, проницаемость мембраны элементарно рассчитывается при заданных молекулярных характеристиках системы диффузант – матрица и внешних давлениях газовой фазы. Для двух типов центров и вакуума с одной стороны мембраны формула (4) ($P(0)\equiv P$, $P(L)=0$) существенно упрощается

$$\Pi=\lambda^2 \left\{ \tilde{z}_1f_1d_{11}k_{11} \frac{a_1}{A_1(0)} + \tilde{z}_2f_2d_{22}k_{22} \frac{a_2}{A_2(0)} + 2\tilde{z}_1f_1d_{12} \frac{k_{12}a_1}{a_1-a_2} \ln \frac{A_2(0)}{A_1(0)} \right\}. \tag{5}$$

Отсюда видно, что если $d_{12}=0$ (центры образуют макрофазы) и $f_1 \ll f_2$, $a_2 \ll 1$, то формула (5) переходит в хорошо известное выражение для коэффициента проницаемости в модели «двойной сорбции» (см., например [7]).

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости коэффициента диффузии для разных строений и составов матрицы. Увеличение энергии связи с центрами первого типа (которые заполняются в первую очередь при малых $\theta$) уменьшает величину коэффициента диффузии. По мере увеличения заполнения хаотических матриц увеличиваются доля заполнения центров второго типа и перенос молекул. Для упорядоченных решеток при $f_1=0{,}5$ зависимость $D(\theta)$ имеет максимум при $\theta=0{,}5$ и близка к симметричной. Это связано с тем, что при малых $\theta$ молекулы стремятся быть в центрах первого типа, где они достаточно сильно связаны, но вокруг всегда имеются свободные центры, а при $\theta>0{,}5$ молекулы на центрах второго типа практически полностью окружены молекулами, находящимися на центрах первого типа,

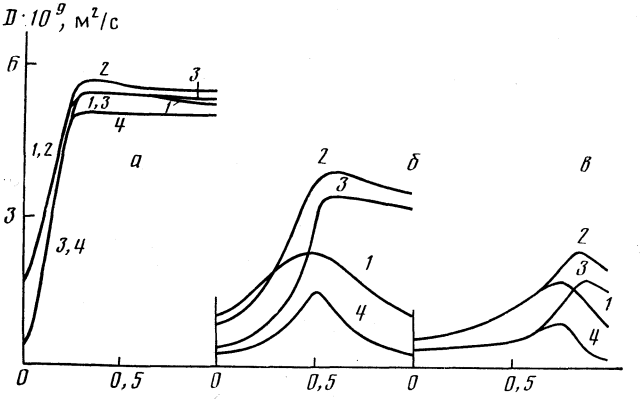



Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии при $f_1$=0,2 (*а*), 0,5 (*б*), 0,8 (*в*) в упорядоченной (*1*, *4*) и хаотической (*2*, *3*) структуре мембраны; $Q_1$=21 (*1*, *2*); 25,2 (*3*, *4*); $Q_2$=12,6; $E_{11}$=18,9; $E_{12}$=18,9 (*1*, *2*); 23,1 (*3*, *4*); $E_{21}$=10,5; $E_{22}$=12,6 (все параметры в кДж/моль)

$$k_{qp}{}^0\lambda^2=10^{-9}\ \text{м}^2/\text{с}$$

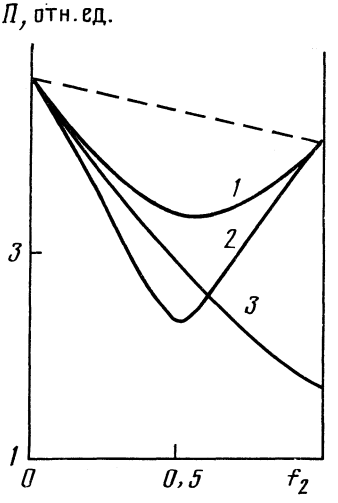



Рис. 2. Зависимости коэффициента проницаемости от состава хаотической (*1*, *3*) и упорядоченной (*2*) мембраны; $P(L)$=0, $P(0)=10^5$ Па; $a_q{}^0=10^{-9}$ Па$^{-1}$; $Q_1$=28,8; $Q_2$=16,2 (*1*, *2*); 12 (*3*); $E_{11}$=18,9; $E_{12}$=23,1; $E_{21}$=10,5 (*1*, *2*); 8,4 (*3*); $E_{22}$=12,6 (все параметры в кДж/моль)

и вероятность перехода в свободный центр резко снижается. Увеличение энергии связи с центрами первого типа и их содержания уменьшает коэффициент диффузии. При малых значениях $f_1$ и заполнениях $\theta$ зависимости $D(\theta)$ слабо зависят от структуры решетки, ее роль повышается с увеличением $f_1$ и $\theta$.

Зависимость коэффициента проницаемости от состава матрицы показана на рис. 2 для разных строений матрицы (*1*, *2*) и для разных молекулярных параметров (*1*, *3*). Рисунок иллюстрирует, что коэффициент проницаемости сильно зависит от указанных факторов; его поведение сильно отличается от случая «параллельной диффузии» (штриховая линия), которая широко используется для описания переносов в неоднородных матрицах [1]. Результаты расчета также качественно совпадают с численным анализом проницаемости макронеоднородных систем [3] (в том числе здесь реализуется максимум $\Pi(f_1)$ при изменении соотношений для констант перескоков между центрами разного типа). Хотя вопрос о соответствии расчетов по формуле (5) и результатов работы [3] требует более детального рассмотрения, отметим, что формулы (4) и (5) позволяют: 1) значительно проще рассчитывать проницаемость мембран, чем методика работы [3]; 2) проводить расчеты при любых заполнениях матрицы (в [3] методика расчета применима только для малых заполнений); 3) проводить расчеты для любого числа типов сорбционных центров.

## Список литературы

1. *Николаев Н. И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
2. *Кванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
3. *Бекман Н. И., Романовский И. П.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 944.
4. *Товбин Ю. К.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 385.
5. *Товбин Ю. К.* // Тез. Межд. симпоз. «Мембраны для газо- и пароразделения», Суздаль, 1989. С. 17.
6. *Товбин Ю. К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
7. *Koros W. J., Paul D. R., Rocha A. A.* // J. Polym. Sci. 1978. V. 14. № 4. P. 687.



Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва



Поступила в редакцию
31.VIII.1990


---


УДК 546.623+541.572.54+543.422.25



© 1991 г.



***Степанов А. Г., Зудин В. Н., Лихолобов В. А.***


# ИССЛЕДОВАНИЕ АЦИЛЬНОЙ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСА $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ В РАСТВОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО $^{13}C$ — $\{^1H\}$-ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА


Измерены величины гетероядерного $^{13}C-\{^1H\}$ эффекта Оверхаузера ($f_C(H)$) при облучении протонов группы $-CH_2-$ и скорости релаксации ядер $^{13}C$ групп $=CO$ и $-CH_2-$ ($R_{1C}$) интермедиата состава $[(PPh_3)_2 \cdot Pd(COCH_2CH_3)]^+$, наблюдаемого в реакции синтеза диэтилкетона из CO, $C_2H_4$ и $H_2$ в каталитической системе $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - CF_3COOH/H_2O$. На основании величин $f_C(H)$ и $R_{1C}$ определено расстояние от протонов группы $-CH_2-$ до ядра углерода группы $=CO$ (1,75 Å) и сделан вывод об ацильной природе наблюдаемого в растворе комплекса.


В ходе изучения механизма действия каталитической системы $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - CF_3COOH/H_2O$ в реакции синтеза диэтилкетона из CO, этилена и $H_2$ [1–3] методом ЯМР было показано, что ключевым каталитически активным интермедиатом этой реакции является катионный гидридный комплекс палладия $[(PPh_3)_3PdH]^+$, который уже при комнатной температуре быстро взаимодействует со смесью $C_2H_4$ и CO. В результате этого взаимодействия гидридный комплекс палладия количественно превращается в металлоорганическое производное палладия, которое устойчиво в 70%-ном водном растворе $CF_3COOH$ в атмосфере аргона и лишь медленно разлагается с образованием пропионовой кислоты, но при нагревании (70° С) в атмосфере $C_2H_4$ быстро распадается с образованием диэтилкетона.

На основании описанных химических свойств и данных ЯМР [$^1H$: $\delta \simeq 0{,}0$ м.д., триплет ($CH_3-$); 2,14 м.д., квартет ($CH_2-$); $^3J(H-H)=7$ Гц; $^{31}P\{^1H\}$: $\delta=20{,}5$ м.д., синглет; $^{13}C-\{^1H\}$: $\delta=235$ м.д., уширенный синглет, $\Delta\nu_{1/2} \sim 35$ Гц (CO); 52,6 м.д. ($-CH_2-$): триплет (при использовании $^{13}CH_2=CH_2+CO$), $^3J(C_{CH_2}-P)=16$ Гц, или мультиплет (при использовании $^{13}CH_2=CH_2+^{13}CO$), $^1J(C_{CH_2}-C_{CO})=32$ Гц; 13,0 м.д., синглет ($CH_3-$) [3] был сделан вывод об ацильной природе этого металлоорганического интермедиата палладия. Принимая во внимание только спектроскопически наблюдаемые лиганды, данный комплекс палладия может быть изображен как $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ (I), т. е. содержит в своем составе два эквивалентных взаимно *транс*-расположенных трифенилфосфиновых лиганда и пропионильный лиганд, в *транс*-положении к которому, по-видимому, находится $CF_3COO$-анион.

В то же время при изучении механизма действия аналогичной платиновой каталитической системы в реакции синтеза диэтилкетона [4, 5] методом ЯМР было

найдено, что единственным спектроскопически наблюдаемым металлоорганическим интермедиатом здесь является карбонил-этильный комплекс платины, *транс*-$[(PPh_3)_2Pt(CO)(C_2H_5)]^+$ (II) [$^1J(C_{CO}-Pt)=886$ Гц, $^1J(C_{CH_2}-Pt)=496$ Гц, $^2J(C_{CH_3}-Pt)=29$ Гц; $^2J(C_{CH_2}-P)=5$ Гц, $^2J(C_{CO}-P)=10$ Гц, $^2J(C_{CO}-C_{CH_2})=24$ Гц] [5]. Сравнивая значения $J$(C–P) комплекса (II) с соответствующими значениями для комплекса (I), можно отметить, что $^3J(C_{CH_2}-P)$ в (I) значительно превышает $^2J(C_{CH_2}-P)$ в (II). Уширение линии CO в спектре ЯМР $^{13}C$ комплекса (I) не позволяет определить значение $^2J(C_{CO}-P)$, однако ширина линии (~35 Гц) может свидетельствовать о том, что это значение не превышает $^3J(C_{CH_2}-P)$, хотя, в общем случае, исходя из строения комплекса (I), оно должно значительно превосходить значение этой константы. Величина $^1J(C_{CO}-C_{CH_2})$ для комплекса (I) лишь незначительно превосходит $^2J(C_{CO}-C_{CH_2})$ для комплекса (II) и в то же время меньше значения $^1J$(C–C), например, для $CH_3COOH$ (56,7 Гц) [6].

Перечисленные факты ставят под сомнение однозначность отнесения наблюдаемого в палладиевой каталитической системе металлоорганического интермедиата к классу ацильных комплексов и поднимают вопрос об альтернативном его определении как карбонилэтильного комплекса палладия, *транс*-$[(PPh_3)_2Pd(CO)(C_2H_5)]$ (Ia).

Для окончательного выбора между двумя возможными структурами (I) или (Ia) мы, посредством измерения величины гетероядерного $^{13}C-\{^1H\}$ эффекта Оверхаузера ядра $^{13}C$ группы CO при селективном насыщении протонов группы $-CH_2-$, предприняли попытку определения расстояний от атома водорода группы $-CH_2-$ до ядра углерода $^{13}C$ группы =CO, наблюдаемого в растворе интермедиата палладия. Определение этого расстояния позволяет установить, какой из двух предполагаемых комплексов существует в растворе.

Определение межатомных (межъядерных) расстояний с использованием ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) широко используется для установления строения и конформации органических молекул в растворах (см., например, [7–11]). ЯЭО, как относительное изменение интегральной интенсивности сигнала ЯМР ядра C при селективном облучении и насыщении сигнала ядра H, согласно Р. Ширмеру и Дж. Ногглу [12], определяется следующим выражением:

$$f_C(H)=\sum_H \gamma_H\rho_{CH}/2\gamma_C R_{1C}-\sum_P \gamma_P\rho_{CP}f_P(H)/2\gamma_C R_{1C}. \qquad (1)$$

В этом уравнении индекс C обозначает наблюдаемое ядро, индекс H – ядро, сигнал которого облучают, индекс P – все присутствующие и необлучаемые ядра, за исключением C; $\gamma_H$, $\gamma_C$, $\gamma_P$ – гиромагнитные отношения соответствующих ядер; $\rho_{CP}$, $\rho_{CH}$ – величины скорости релаксации ядра C за счет диполярного взаимодействия с ядрами P и H; $R_{1C}$ – наблюдаемое значение скорости спин-решеточной релаксации исследуемого ядра ($R_{1C}=T_1^{-1}$), представляющее собой сумму индивидуальных диполярных $\rho_{ij}$ и недиполярных $\rho_i^*$ вкладов: $R_{1C}=\sum_{i\neq j}\rho_{ij}+\rho_i^*$.

С точки зрения определения расстояний от рассматриваемого ядра C до облучаемого ядра H в выражении (1) интерес представляет диполярный вклад $\rho_{CH}$, который определяется в случае предельного сужения ($\omega^2\tau_C^2\ll 1$) следующим образом:

$$\rho_{CH}=\frac{\gamma_C^2\gamma_H^2\hbar^2}{r_{CH}^6}\tau_C. \qquad (2)$$

В этом уравнении: $r_{CH}$ – расстояние от ядра C до ядра H, $\tau_C$ – время корреляции вращательного движения вектора диполярной релаксации, соединяющего ядра C и H.

Для выбора между двумя предполагаемыми структурами (I) или (Ia) достаточно определить расстояние от ядра водорода группы $-CH_2-$ до ядра углерода группы =CO. Используя для расчета структурные данные известного комплекса палладия ацильной природы *транс*-$(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_2CH_3)Cl$ [13], легко вычислить, что расстояние от протонов группы $-CH_2-$ до ядра углерода группы =CO должно составлять для комплекса (I) величину 2,11 Å, а в случае карбонилэтильного комплекса (Ia) – превышать 4 Å.

Для ядер углерода исследуемого фрагмента $Pd-COCH_2CH_3$ комплекса палладия основной вклад в величину $f_C(H)$ будет вносить первое слагаемое уравнения (1) вследствие сильной степенной зависимости величин $\rho_{CH}$ и $\rho_{CP}$ от расстояния (см. уравнение (2)), а также из-за большей величины гиромагнитного отношения прото-

нов $\gamma_H$ по сравнению с $\gamma_C$ и $\gamma_P$. Поэтому уравнение (1) для ядер углерода $^{13}C$ исследуемого фрагмента $Pd-COCH_2CH_3$ с учетом наличия двух эквивалентных протонов в группе $-CH_2-$ можно упрощенно записать в виде

$$f_C(H) = \gamma_H \rho_{CH} / \gamma_C R_{1C}. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет выделить диполярный вклад $\rho_{CH}$ в наблюдаемую скорость релаксации $R_{1C}$ рассматриваемого ядра углерода и с учетом (2) сделать заключение о величине межъядерного расстояния.

*Экспериментальная часть.* Комплекс $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ готовили in situ пропусканием смеси $^{13}CO$ и $^{13}CH_2=CH_2$ (~80%-ное обогащение по углероду $^{13}C$) в предварительно дегазированный 70%-ный водный раствор $CF_3COOH$, содержащий $[(PPh_3)_3PdH]^+$ в концентрации 0,05 М [3].

Спектры ЯМР $^1H$ и $^{13}C$ комплекса палладия регистрировали на спектрометре CXP-300 фирмы «Bruker» (частота 300,07 и 75,46 МГц для $^1H$ и $^{13}C$ соответственно) в 70%-ном водном растворе $CF_3COOH$ с добавлением 5 об.% ацетона-$d_6$ для стабилизации магнитного поля по ядрам дейтерия. Температура образцов составляла 298±2 К.

Времена спин-решеточной релаксации ($T_1 = R_{1C}^{-1}$) ядер $^{13}C$ измеряли в режиме широкополосного подавления по протонам методом инвертирования намагниченности с помощью последовательности $(\pi)_x - t - (\pi/2)_y - T$ [14]. Здесь $t$ – варьируемый интервал времени между инвертирующим $\pi$ и зондирующим $\pi/2$ импульсами, $T$ – время, достаточное для установления равновесия в спиновой системе. При заданном $t$ проводили многократное накопление спада сигнала свободной индукции после зондирующего импульса ($n = 16 \div 25$), а затем осуществляли фурье-преобразование сигнала в спектр. В качестве инвертирующего импульса использовали составной импульс – последовательность $(\pi/2)_x(3\pi/4)_y(\pi/2)_x$. Эта последовательность дает возможность взаимно компенсировать погрешности в точности установления длительности импульсов, неоднородности радиочастотного поля [15, 16]. Значения $T_1$ вычисляли нелинейным методом наименьших квадратов на ЭВМ «Aspect-2000» с помощью программы, разработанной фирмой «Bruker». Точность измерения $T_1$ составляла 7%.

Ядерный эффект Оверхаузера $f_C(H)$ измеряли в режиме селективного подавления по протонам [17] с мощностью предварительного селективного облучения 0,4 Вт в течение 25 с и широкополосного подавления 4 Вт во время оцифровки спада сигнала свободной индукции. Величину $f_C(H)$ вычисляли как отношение интегральной интенсивности сигнала ядра $^{13}C$ при предварительном насыщении сигнала $^1H(S^*)$ к интенсивности сигнала в отсутствие такого облучения ($S$) при отношении сигнал/шум, равном 25–70, согласно выражению $f_C(H) = S^*/S - 1$. Точность измерения отношения $S^*/S$ составляла 10–13%.

*Обсуждение результатов.* В таблице для комплекса $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ в 70%-ном растворе $CF_3COOH$ приведены величины $f_C(H)$ ядер углерода $^{13}C$ групп $-CH_2-$ и $=CO$ при селективном насыщении сигнала протонов группы $-CH_2-$, а так-

| Группа | $f_C$ (H) | $R_{1C}$, $с^{-1}$ | $\rho_{CH}$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $-CH_2-$ | 0,46 | 5,0 | 0,58 |
| $=CO$ | 0,31 | 0,43 | 0,034 |

же полученные из соотношения (3) величины диполярного вклада $\rho_{CH}$ в $R_{1C}$ для взаимодействия этих ядер углерода с протонами группы $-CH_2-$. Используя величину $\rho_{CH}$ для группы $-CH_2-$ и принимая значение длины связи C–H равным 1,09 Å [6], мы вычислили значение времени корреляции для ядра углерода этой группы $\tau_{CH_2} = 2{,}7 \cdot 10^{-11}$ с. В случае равенства $\tau_{CH_2}$ времени корреляции для вектора, соединяющего протон группы $-CH_2-$ и углерод группы $=CO$ ($\tau_{COCH_2}$), легко найти расстояние от протона $-CH_2-$ до углерода $=CO$ и, таким образом, сделать заключение о природе палладиевого интермедиата в растворе.

В общем случае времена корреляции вращательного движения векторов, соединяющих различные пары ядер C–H в молекуле, различны вследствие возможной анизотропии вращения молекулы в растворе в целом, а также из-за наличия внутреннего вращения различных групп в молекуле [12, 18–21]. В случае жестких больших молекул и в отсутствие внутреннего вращения хорошим приближением является принятие изотропного вращения молекулы в растворе, тогда времена корреляции для различных векторов связей C–H одинаковы [12].

Можно полагать, что свободное вращение группы $-CH_2-$ из-за стерических препятствий, вызванных объемными $PPh_3$-лигандами, невозможно. Поэтому, предполагая изотропное вращение палладиевого интермедиата, т. е. $\tau_{CH_2}=\tau_{COCH_2}$, мы, на основании (2) и (3), рассчитали величину $r_{COCH_2}=1{,}75$ Å. Эта величина близка к значению расстояния, характерного для пропионильного комплекса (I) (2,11 Å) и далека от расстояния, характерного для карбонилэтильного комплекса (Ia) ($r_{COCH_2}>4$ Å). Точность измерения экспериментальных параметров $f_C(H)$ и $R_{1C}$ составляет ~10%, что должно приводить к определению расстояний с точностью 1,5%. Расхождение полученной величины $r_{COCH_2}$ со значением, характерным для пропионильного комплекса (I) на 17% может быть обусловлено в основном двумя причинами. Во-первых, это принятие упрощенной модели изотропного вращения интермедиата в растворе ($\tau_{CH_2}=\tau_{COCH_2}$). Во-вторых, диполь-дипольное взаимодействие ядер $^{13}C$ группы =CO с протонами и ядрами фосфора трифенилфосфинового лиганда, по-видимому, также вносит вклад во второе слагаемое уравнения (1). Неучет этого слагаемого должен приводить к завышенным значениям $\rho_{CH}$ и соответственно заниженной величине $\tau_{COCH_2}$.

Таким образом, несмотря на принятие упрощенной модели вращательного движения интермедиата в растворе и неучет второго слагаемого уравнения (1), было получено значение $r_{COCH_2}$, которое однозначно указывает на то, что наблюдаемый в реакции синтеза диэтилкетона металлоорганический интермедиат является пропионным комплексом палладия, *транс*-$[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$.

## Список литературы


1. *Zudin V. N., Il'inich G. N., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 545.
2. *Зудин В. Н., Чинаков В. Д., Некипелов В. М. и др.* // Тез. докл. IV Международного симп. по гомогенному катализу. Ленинград, 1984. Т. 1. С. 94.
3. *Zudin V. N., Chinakov V. D., Nekipelov V. M. et al.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 52. P. 27.
4. *Il'inich G. N., Zudin V. N., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 61.
5. *Chinakov V. D., Il'inich G. N., Zudin V. N. et al.* // Organometal. Chem. 1989. V. 366. P. 421.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 313.
7. *Ford J. J.. Gibbon W. A., Niccolai N.* // J. Magn. Reson. 1982. V. 47. P. 552.
8. *Niccolai N., Rossi C., Brizzi V., Gibbons W. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5732.
9. *Kakinuma K., Imamura N., Ikekawa N. et al.* // Ibid. 1980. V. 102. P. 7493.
10. *Köver K. E., Batta Gy.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 5829.
11. *Baita Gy., Köver K. E., Madi Z.* // J. Magn. Reson. 1987. V. 73. P. 477.
12. *Noggle J. H., Schirmer R. E.* // The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications. N. Y.: Acad. Press, 1971. 259 p.
13. *Bardi R., DelPra A., Piazzesi A. M., Toniolo L.* // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 35. P. L345.
14. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 164 с.
15. *Levitt M. H.* // J. Magn. Reson. 1982. V. 48. P. 234.
16. *Levitt M. H.* // Ibid. 1982. V. 50. P. 95.
17. *Harris R. H.* // Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View. Pitman., 1983. 250 p.
18. *Shimizy H.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 754.
19. *Shimizy H.* // Ibid. 1962. V. 37. P. 765.
20. *Woessner D. E.* // Ibid. 1962. V. 37. P. 647.
21. *Woessner D. E., Snowden B. S., Jr., Meyer G. M.* // Ibid. 1969. V. 50. P. 719.



Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск



Поступила в редакцию
10.V.1990

УДК 541.183.7

© 1991 г.

*Шевелева И. В., Зрянина Н. В., Войт А. В.*

# АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ

Изучена адсорбция фенола и его производных (*n*-нитрофенола, салициловой кислоты, *n*-аминофенола) из водных растворов углеродными волокнами различного типа на основе гидратцеллюлозы (войлок и ткань) и полиакрилонитрила (жгут). Установлено, что изотермы адсорбции описываются уравнением Дубинина – Астахова, а механизм адсорбции зависит от структурных и поверхностных свойств поляризованных углеродных волокон. Показана возможность электрохимической регенерации углеродных волокон для восстановления их сорбционной емкости.

В последнее время все большее внимание уделяется изучению адсорбционных свойств углеродных волокон [1–3], обладающих некоторыми преимуществами перед зернистыми активированными углями [4]. Одним из способов изменения равновесия между адсорбентом и компонентами жидкой фазы является регулирование потенциала у поверхности раздела углерод – раствор [5], что может быть использовано не только для более полного извлечения органического компонента из раствора [2], но и его концентрирования, а также для осуществления регенерации сорбента. Однако применение различных по типам углеродных волокон в электросорбционных процессах ограничено их недостаточной изученностью.

В настоящей работе приведены данные по адсорбции фенола и его производных на различных типах углеродных волокон, подвергавшихся поляризации с целью выбора наиболее эффективного сорбента для извлечения органического компонента из раствора, а также условий регенерации волокнистых углей.

*Экспериментальная часть.* В качестве сорбентов использовали углеродные гидратцеллюлозные волокна в виде ткани (УТ) и войлока (УВ), а также полиакрилонитрильное волокно в виде жгута (ПАН), характеристики волокон приведены в

*Таблица 1*

**Характеристики активированных углеродных волокон**

| Волокно | $S_{уд}$ | $\Sigma$ | $\Sigma_{ми}$ | $\Sigma_{ме}$ | $r_{эф}$ | $E_{\eta=0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ПАН | 1250 | 0,400 | 0,400 | – | 8,0 | +50 |
| УТ | 830 | 0,171 | 0,147 | 0,024 | 6,0 | +100 |
| УВ | 750 | 0,168 | 0,167 | 0,001 | 5,4 | +150 |

табл. 1 ($S_{уд}$ – удельная поверхность, м$^2$/г; $\Sigma$, $\Sigma_{ми}$, $\Sigma_{ме}$ – суммарный объем пор, объемы микро- и мезопор соответственно, см$^3$/г; $r_{эф}$ – эффективный радиус пор, Å; $E_{\eta=0}$ – потенциал разомкнутой цепи). Сорбатами являлись типичные загрязнители различных вод. Методики проведения экспериментов в статических и динамических условиях подробно описаны в работах [6, 7].

*Обсуждение результатов.* Потенциалзависимая адсорбция фенолов изучалась в области катодных значений перенапряжения, так как при этом генерируются ОН-ионы и повышение pH среды вызывает ионизацию слабых органических кислот. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению адсорбции за счет отталкивания аниона от отрицательно заряженной поверхности электрода [6] и, следовательно, восстановлению поглотительной способности сорбента.

Рис. 1. иллюстрирует изменение сорбируемости фенолов на поверхности различных типов волокон в зависимости от потенциала электрода. При увеличении отрицательного заряда поверхности только для фенола наблюдалось непрерывное уменьшение адсорбируемости на поверхности всех типов волокон. У замещенных фенолов такая закономерность сохранялась на ПАН-волокне. В этих случаях при потенциалах разомкнутой цепи ($\eta$=0) происходила максимальная адсорбция веществ, так как в отсутствие поляризации фенолы в нейтральном растворе находились в моле-

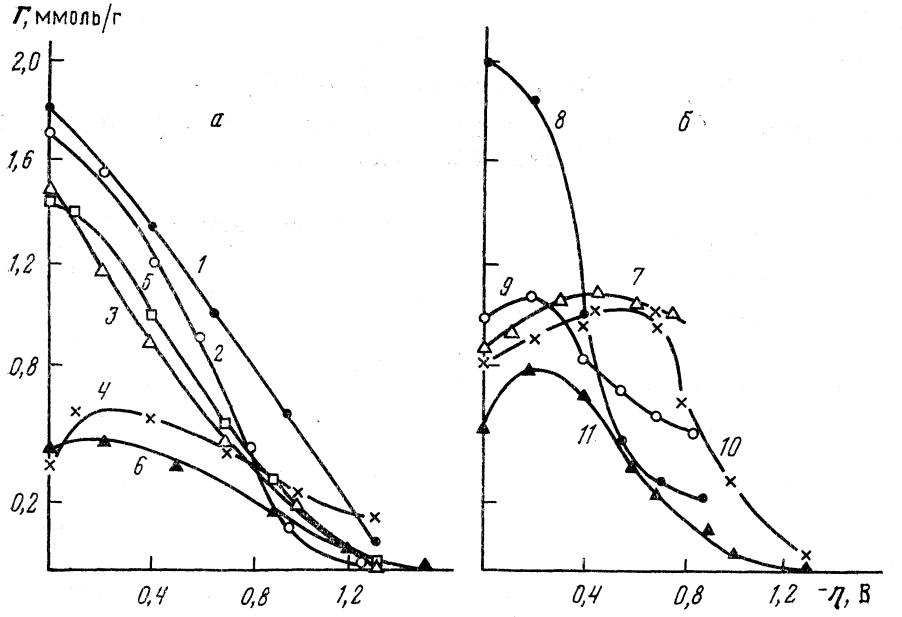



Рис. 1. Зависимости адсорбции фенола (*1–3*), салициловой кислоты (*4–6*), *п*-нитрофенола (*7–9*), *п*-аминофенола (*10*, *11*) от потенциала различных типов волокнистых электродов: *1*, *4*, *7*, *10* – УТ, *2*, *5*, *8* – ПАН, *3*, *6*, *9*, *11* – УВ

кулярной форме, которая преимущественно адсорбируется углеродной поверхностью. Смещение потенциала в область отрицательных значений приводило к увеличению pH раствора, переходу фенолов в ионизированную форму и, следовательно, уменьшению величины адсорбции. Однако такие закономерности отсутствовали на поляризованной поверхности УВ и УТ при адсорбции замещенных фенолов, для которых наблюдался сдвиг максимума адсорбции на поверхности войлока и ткани в область катодных значений потенциалов.

В литературе известны подобные закономерности [3]. Авторы объясняли сдвиг максимума адсорбции от потенциала разомкнутой цепи в область катодных значений только тем, что сами молекулы не являются полностью нейтральными. Но, видимо, кроме ориентации диполя молекулы в электрическом поле нужно учитывать изменения во взаимодействии органического компонента и с растворителем, и с поверхностью поляризованного сорбента, влияющие на интенсивность протекания фарадеевских процессов на поверхности углеродных волокон.

Следует отметить, что для производных фенола максимум адсорбции на поверхности УВ и УТ соответствует нейтральному значению pH раствора, в котором органические компоненты присутствуют в молекулярной форме. На УВ в отличие от УТ максимум смещен в более положительную область потенциалов и уменьшение адсорбируемости веществ, обусловленное увеличением pH раствора, начинается при меньшем перенапряжении. Возможно, закономерности зависимости $\Gamma = f(\eta)$ для УВ связаны с тем, что его поверхность более окислена, судя по потенциалу разомкнутой цепи в растворах электролита в отсутствие органического компонента ($E_{\eta=0}$ в табл. 1) [8].

При катодной поляризации диполи молекулы воды ориентируются атомами водорода в сторону сорбента и при большем содержании кислородных групп на поверхности УВ идет более интенсивный фарадеевский процесс. Вероятно, последнее является причиной того, что на УВ максимум адсорбции сохраняется в области одних и тех же значений перенапряжения, тогда как на поверхности УТ происходит его сдвиг в катодную область в зависимости от наличия заместителя в молекуле фенола. Введение заместителя в молекулу фенола изменило его полярность, что в свою очередь повлияло на взаимодействие с растворителем и интенсивность фарадеевского процесса на поверхности УТ. К примеру, при наличии аминогруппы в молекуле фенола объемный раствор оставался нейтральным даже при перенапряжении в 0,6 В.

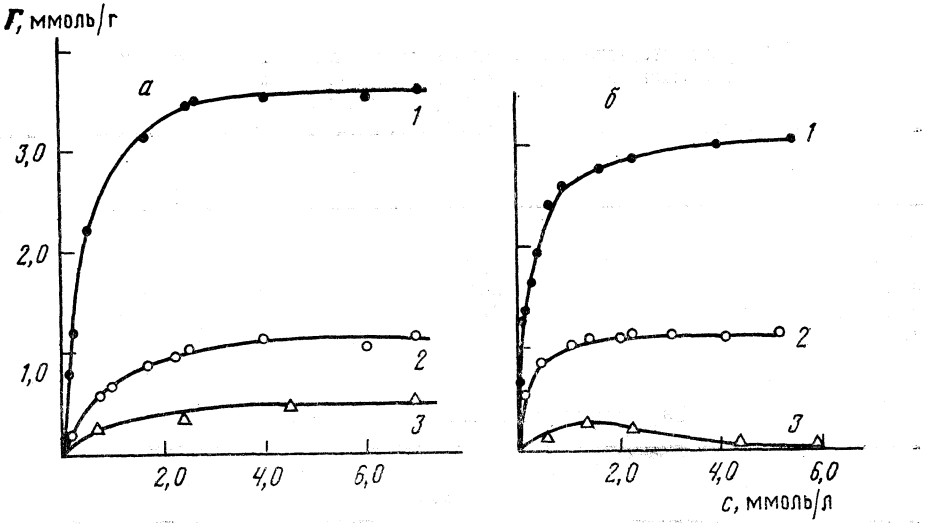



Рис. 2

Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (*а*) и салициловой кислоты (*б*) на незаряженной и поляризованной поверхности ПАН-волокна: *1* – $E_{\eta=0}$, 1 н. $K_2SO_4$, pH=6; *2* – $E_{\eta=0}$, 1 н. $K_2SO_4$, pH=12; *3* – $E$=0,6 В, pH=12

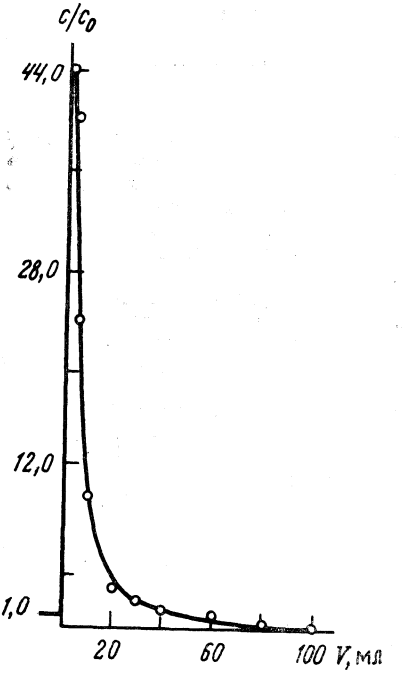



Рис. 3

Рис. 3. Выходная кривая десорбции салициловой кислоты с поверхности ПАН-волокна при $E$=–1,2 В

Присутствие карбонильной или нитрогруппы в молекуле фенола не препятствовало генерированию ОН-ионов и снижению сорбируемости веществ при меньшем значении перенапряжения.

Все изученные волокна являлись микропористыми. Поэтому можно предположить, что особенности их текстуры обусловливают изменение сорбируемости на поверхности поляризованных волокнистых углей. Десорбция с поверхности ПАН-волокна, в отличие от УВ и УТ, происходила наиболее полно независимо от строения сорбата. При поляризации гидратцеллюлозных волокон десорбция в меньшей сте-

*Таблица 2*

**Дисперсия неадекватности описания сорбционных характеристик ПАН-волокна в присутствии фенола и салициловой кислоты различными уравнениями**

| Сорбат | pH | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Фенол | 6 | 0,013 | 0,045 | 0,012 | 0,011 | 0,018 |
| Фенол | 12 | 0,0012 | 0,0065 | 0,0013 | 0,0010 | 0,027 |
| Салициловая кислота | 6 | 0,0062 | 0,0207 | 0,0121 | 0,0010 | 0,016 |
| Салициловая кислота | 12 | 0,0095 | – | 0,0030 | 0,0010 | 0,012 |
| Фенол ($E$=–0,6 В) | 12 | 0,0023 | 0,0007 | 0,0021 | – | – |

*Таблица 3*

**Параметры уравнения Дубинина – Астахова**

| Сорбат | pH | $\Gamma_{макс}$, ммоль/г | $E$, кДж/моль | $n$ |
|---|---|---|---|---|
| Фенол | 6 | 3,79±0,22 | 20,61±0,29 | 5,20±0,96 |
| Салициловая кислота | 12 | 1,33±0,10 | 17,30±0,30 | 5,30±0,91 |
| Фенол | 6 | 3,23±0,08 | 11,48±0,92 | 2,35±0,17 |
| Салициловая кислота | 12 | 1,11±0,02 | 17,62±0,12 | 6,07±0,48 |

пени осуществлялась с поверхности УТ. Возможно, это связано с возникновением стерических ограничений для молекул замещенных фенолов, обусловленных переплетенной текстурой волокна УТ.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции фенола и салициловой кислоты на незаряженной (в различных средах) и поляризованной поверхности ПАН-волокна. Видно, что на уменьшение адсорбируемости органического компонента бóльшее влияние оказывает заряд поверхности (кривые *3а* и *3б*) по сравнению с повышением pH раствора (кривые *2а* и *2б*). Одной только ионизации молекул, происходящей в щелочной среде, недостаточно для полного удаления фенолов с поверхности волокна. Следует отметить, что в отличие от фенола десорбция салициловой кислоты увеличивается более значительно. Это, вероятно, связано с тем, что двухзарядный анион кислоты более сильно по сравнению с фенолят-ионом отталкивается от отрицательно заряженной поверхности ПАН-волокна. Возможно, это же явилось причиной различного характера зависимости $\Gamma=f(c)$ для салициловой кислоты и фенола (кривые *3а* и *3б*).

Для нахождения адсорбционных характеристик приведенные на рис. 2 зависимости аппроксимировались уравнениями Ленгмюра (I), Фрейндлиха (II), БЭТ (III), Дубинина – Астахова (IV), Фрумкина (V). В табл. 2 представлены дисперсии неадекватности описания данных различными уравнениями. Видно, что экспериментальные изотермы адсорбции на незаряженной поверхности с наименьшей дисперсией описываются уравнением Дубинина – Астахова (IV), параметры которого представлены в табл. 3. При поляризации ПАН-волокна зависимость $\Gamma=f(c)$ аппроксимируется уравнением Фрейндлиха со следующими параметрами: $K$=0,31±0,05; $n$= =0,46±0,20. Из данных рис. 2 и табл. 3 следует, что увеличение pH раствора и поляризация ПАН-волокна приводят к уменьшению сорбируемости салициловой кислоты в большей степени по сравнению с фенолом. Поэтому было исследовано влияние поляризации на восстановление сорбционной способности волокна после насыщения его раствором салициловой кислоты.

На рис. 3 представлена выходная кривая десорбции салициловой кислоты с поляризованной поверхности ПАН-волокна. Адсорбционная выходная кривая отличительных особенностей по сравнению с аналогичными кривыми для микропористых волокон не имела [7]. При выбранных условиях проведения эксперимента объем до проскока составлял 140 мл (при $c$=0,06 $c_0$) и полная отработка сорбента происходила при $V$=1 л ($c=c_0$). Резкое возрастание концентрации салициловой кислоты ($c/c_0$) в элюате наблюдалось потому, что после насыщения незаряженной поверхности ($c/c_0$=1) в результате поляризации при $E$=–1,2 В (раствор через колонку не про-

качивался) происходила десорбция кислоты, которая накапливалась в приэлектродном пространстве. Затем при пропускании элюента (1 н. раствора сульфата калия) происходило резкое вымывание кислоты, концентрация которой в начальный момент превышала $c_0$. Анализ полученных данных показал, что в 20 мл элюата содержалось 72% адсорбированной ранее кислоты и для практически полной регенерации ПАН-волокна необходим небольшой расход элюента. Десорбционная кривая не размыта. Аналогичные результаты были получены для фенола на различных нетканых электродах [6, 7]. Это свидетельствует о хороших кинетических параметрах угольных волокнистых электродов, несмотря на их микропористую структуру.

Таким образом, проведенные исследования показали, что среди изученных типов сорбентов на поверхности ПАН-волокна происходит наиболее сильное уменьшение адсорбции при смещении потенциала в катодную область. На изменение адсорбируемости влияют структурные особенности и поверхностные свойства углеродных волокон. Метод электрохимической поляризации может быть успешно применен для восстановления сорбционной емкости волокнистого адсорбента.

## Список литературы


1. *Клименко Н. А., Кожанов В. А., Бартницкий А. Е.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 1. С. 25.
2. *Ситникова Л. Л., Певницкая М. В.* // Там же. 1989. Т. 11. № 8. С. 706.
3. *Woodard F. E., McMackins D. E., Janson R. E. W.* / J. Electroanal. Chem. 1986. V. 214. № 1–2. P. 303.
4. *Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В.* Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. С. 272.
5. *Gileady E.* // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 11. P. 137.
6. *Шевелева И. В., Хабалов В. В., Павлова Г. С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 166.
7. *Шевелева И. В., Хабалов В. В.* // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 3. С. 213.
8. *Golub D., Oren Y., Soffer A.* // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 227. № 1–2. P. 41.



Академия наук СССР
Дальневосточное отделение
Институт химии
Владивосток



Поступила в редакцию
7.VIII.1990


---


УДК 577.387 : 541.183.123.3



© 1991 г.



*Селеменев В. Ф., Чиканов В. Н., Ловчиновская Т. А., Киселев Ю. И., Ковалева Т. А.*


# ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА АНИОНИТОМ АВ-17-2П


Исследовано взаимодействие аденозинтрифосфата (АТФ) с высокоосновным анионитом АВ-17-2П. По данным ИК-спектроскопии найдены области существования катионов, цвиттер-ионов и анионов. Рассчитаны константы ионного обмена одно- и двухзарядных анионов. Сделан вывод о предпочтительной сорбции АТФ на исследуемом сорбенте при нейтральных значениях pH. Установлено, что при длительном контакте раствора с ионитами происходит частичное превращение АТФ в аденозинмонофосфат.


В последнее время для выделения аденозинтрифосфата (АТФ) широкое распространение получают хроматографические методы, в том числе метод ионообменной хроматографии [1–3]. Следует заметить, что в литературе отсутствуют данные о зависимости ионных форм АТФ от pH и о механизме взаимодействия нуклеотида

с ионитами. Поэтому целью данной работы явилось выяснение особенностей взаимодействия АТФ с высокоосновным анионитом макропористой структуры АВ-17-2П в зависимости от ионного состава АТФ. Наличие в составе молекулы трех фосфатных групп приводит к тому, что в растворе АТФ проявляет кислотные свойства, наличие аминогруппы и неподеленной электронной пары у азота в пуриновом кольце обусловливает проявление основных свойств. В литературе [3, 4] имеются противоречивые данные по константам протолиза функциональных групп АТФ. Наиболее достоверными можно считать следующие значения pH: три гидрофосфатные группы полностью диссоциированы при $pK \sim 3{,}0$; $pK$ четвертой OH-группы равен 6,5. Депротонирование $NH_3^+$-группы происходит при $pK = 4{,}2$, атомов азота в пуриновом кольце – в области от 9,0 до 10,0 [3].

*Экспериментальная часть.* В качестве объектов исследования был взят высокоосновный макропористый анионит АВ-17-2П и АТФ в различных ионных формах. С целью уменьшения вероятности превращения АТФ в ди- и моноаденозинфосфаты анионит использовали в Cl-форме [3]. Для определения концентрации АТФ в растворе использовали спектрофотометр «Спектромом-302». Предварительно был определен максимум поглощения в УФ-области: $\lambda_{макс} = 258$ нм. Количество АТФ определяли по графику, который строился по стандартным растворам АТФ с концентрациями $5 \cdot 10^{-3}$, $1{,}25 \cdot 10^{-3}$, $0{,}25 \cdot 10^{-3}$, $0{,}05 \cdot 10^{-3}$, $0{,}025 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}0125 \cdot 10^{-3}$ М. Для контроля за устойчивостью АТФ в растворах с различным значением pH использовали спектрофотометрический метод параллельно с электрофоретическим [5]. Последний метод позволяет судить о степени превращения АТФ в моно- и дифосфорные кислоты. Инфракрасные спектры нуклеотида и ионита снимали на спектрофотометре «Specord-75-IR» (ГДР).

*Обсуждение результатов.* Для разработки способа выделения и очистки АТФ с использованием анионитов необходимо знание констант ионизации нуклеотида. Поэтому предварительно по литературным данным и ИК-спектроскопии были определены области существования ионных форм АТФ при различных значениях pH. Интенсивность максимумов 2950; 1620–1600 $см^{-1}$, характерных для колебаний протонированной $NH_3^+$-группы [6, 7], уменьшается при переходе от кислой к нейтральной области (рис. 1). Кроме того, интенсивность полосы 1690 $см^{-1}$, принадлежащей колебаниям недиссоциированных P–OH-групп, уменьшается с увеличением pH. Это свидетельствует о том, что с уменьшением кислотности раствора преобладающей становится анионная форма АТФ. Справедливость подобной интерпретации подтверждается тем, что при pH=1,0, когда нуклеотид полностью протонирован [8], наблюдается самый малый по интенсивности максимум при 1090 $см^{-1}$, который характерен для колебаний депротонированной фосфатной группы. При этом интенсивность пика 1230 $см^{-1}$ (колебания частично депротонированных фосфатных групп) при pH=1,0 тоже минимальна. С увеличением pH раствора интенсивность этого пика увеличивается, т. е., вероятно, в интервале от 3,4 до 5,8 наблюдается переход из одной анионной формы в другую [8], а в области pH от 2,0 до 3,0 возможно существование биполярных ионов ($АТФ^{\pm}$).

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают предположения о том, что в области низких значений pH аденозинтрифосфат существует в виде двух- (pH<1,0) и однозарядных катионов (1,0<pH<2,0), с уменьшением кислотности наблюдается переход к цвиттер-ионам (2,0<pH<3,0) и одно- (3,0<pH<4,2); двух- (4,2<pH<6,5), трех- (6,5<pH<9,0) и четырехзарядных анионов (pH>9,0) (рис. 2).

В основу определения констант ионного обмена были положены методы, предложенные в работах [9, 10]. Константы рассчитывались для pH=3,4 и 5,8, что соответствует преимущественному содержанию одно- и двухзарядных анионов АТФ. Расчет проводился в условиях малого заполнения ионита нуклеотидом, так что полученные константы обмена близки к термодинамическим. Для этих же значений pH были сняты изотермы сорбции (рис. 3). Увеличение отрицательного заряда молекулы нуклеотида с увеличением pH раствора приводит к повышению избирательности сорбции, что сказывается на виде изотерм, которые приобретают более выпуклый вид; аналогичный результат был получен в работе [11]. В растворах, кроме ионов АТФ, присутствовали ионы хлора и гидроксила. Трехкомпонентную систему, состоящую из этих ионов, можно описать следующими уравнениями:

$$g_0 = g_{АТФ^-} + g_{Cl} + g_{OH}, \qquad (1)$$

$$K_{OH}^{АТФ^-} = \frac{g_{АТФ^-}\bar{c}_{OH}}{g_{OH}\bar{c}_{АТФ}}, \qquad (2)$$

$$K_{OH}^{Cl} = \frac{g_{Cl}\bar{c}_{OH}}{g_{OH}\bar{c}_{Cl}}, \qquad (3)$$

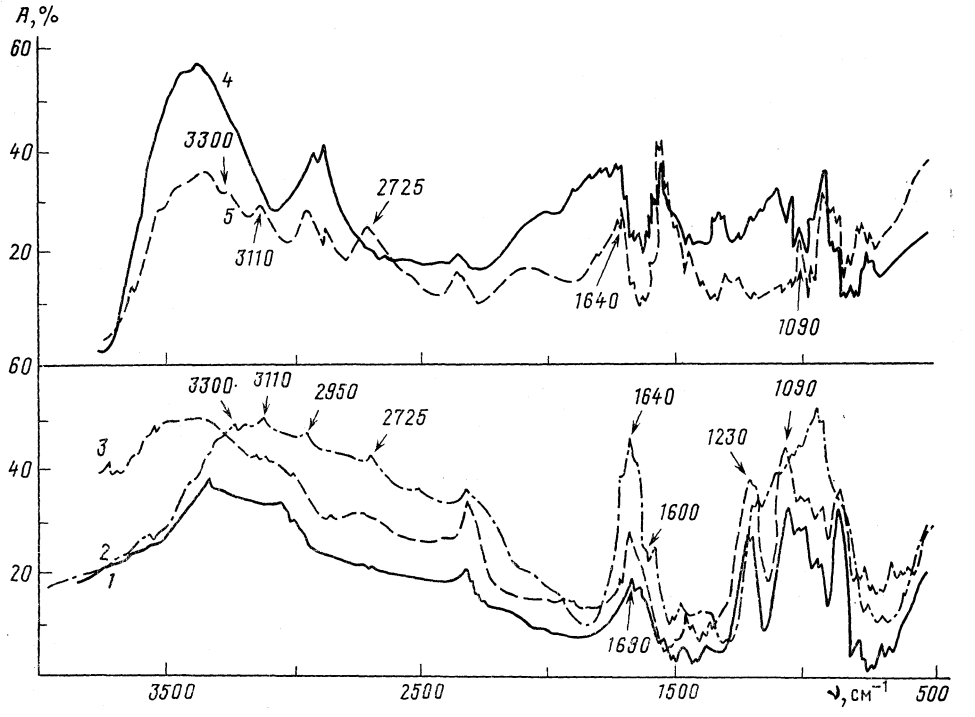



Рис. 1. ИК-спектры АТФ при pH=1,0 (*1*), 3,4 (*2*), 5,8 (*3*), анионита АВ-17-2П в Cl-форме (*4*) и АВ-17-2П, насыщенного АТФ при pH=5,8

а для двухзарядного аниона $АТФ^{2-}$ система будет описываться так:

$$g_0 = 2g_{АТФ^{2-}} + g_{Cl} + g_{OH}, \tag{4}$$

$$K_{OH}^{АТФ^{2-}} = \frac{g_{АТФ^{2-}} \bar{c}_{OH}^2 V}{g_{OH}^2 \bar{c}_{АТФ^{2-}}}, \tag{5}$$

$$K_{OH}^{Cl} = \frac{g_{Cl} \bar{c}_{OH}}{g_{OH} \bar{c}_{Cl}}, \tag{6}$$

где $g_0$ – полная обменная емкость ионита (мг-экв/г); $g_{АТФ^-}$; $g_{АТФ^{2-}}$ – количество сорбированной АТФ (мг-экв/г); $g_{Cl}$; $g_{OH}$- количество $Cl^-$- и $OH$-ионов в фазе ионита (мг-экв/г); $\bar{c}_{АТФ}$; $\bar{c}_{АТФ^{2-}}$ – концентрация АТФ в равновесном растворе (мг-экв/мл); $\bar{c}_{Cl}$; $\bar{c}_{OH}$ – концентрация $Cl^-$- и $OH$-ионов в равновесном растворе (мг-экв/мл); $\bar{V}$ – удельный объем ионита (мл/г); $K_{OH}^{Cl}$; $K_{OH}^{АТФ^-}$; $K_{OH}^{АТФ^{2-}}$ – концентрационные константы обмена.

Решая уравнения (1)–(3) и (4)–(6) относительно концентрационных констант обмена, получим

$$K_{OH}^{АТФ^-} = \frac{g_{АТФ^-}(\bar{c}_{OH} + K_{OH}^{Cl} \bar{c}_{Cl})}{\bar{c}_{АТФ^-}(g_0 - g_{АТФ^-})}, \tag{7}$$

$$K_{OH}^{АТФ^{2-}} = g_{АТФ^{2-}} \bar{c}_{OH}^2 \bar{V} \Big/ \left[\frac{(g_0 - 2g_{АТФ^{2-}})\bar{c}_{OH}}{\bar{c}_{OH} + K_{OH}^{Cl} \bar{c}_{Cl}}\right]^2 \bar{c}_{АТФ^{2-}}. \tag{8}$$

Учитывая, что $K_{Cl}^{АТФ} = K_{OH}^{АТФ} K_{Cl}^{OH}$, получим соответственно значения $K_{Cl}^{АТФ^-}$ и

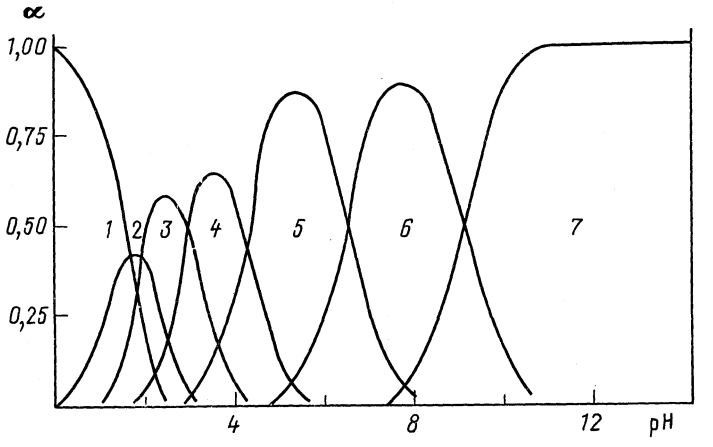



Рис. 2

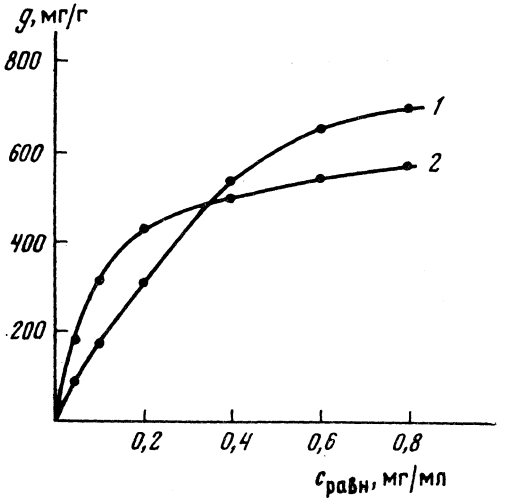



Рис. 3

Рис. 2. Распределение ионных форм АТФ в зависимости от pH: *1* – $АТФ^{2+}$, *2* – $АТФ^{+}$, *3* – $АТФ^{\pm}$, *4* – $АТФ^{-}$, *5* – $АТФ^{2-}$, *6* – $АТФ^{3-}$, *7* – $АТФ^{4-}$

Рис. 3. Изотермы сорбции АТФ на анионите АВ-17-2П при pH=3,4 (*1*) и 5,8 (*2*)

$K_{Cl}^{АТФ^{2-}}$. Константу обмена Cl-ионов на ионы OH находят экспериментально из рассмотрения бинарной системы, состоящей из гидроксил- и хлорид-ионов. Для исследуемых pH она изменялась незначительно и равнялась 0,238.

Полученные значения концентрационных констант обмена представлены в табл. 1, 2 ($m$ – масса навески ионита, $c_{АТФ}$, $\bar{c}_{АТФ}$ – исходная и равновесная концентрация АТФ в растворе, $\bar{c}_{Cl}$ – равновесная концентрация Cl-ионов в растворе, $g$ – количество АТФ в фазе ионита). Видно, что сорбция АТФ на аниониты АВ-17-2П в Cl-форме предпочтительнее идет из растворов с pH, близким к нейтральному. Обращают на себя внимание достаточно высокие значения констант обмена как для одно-, так и для двухзарядных анионов АТФ. Это, по-видимому, можно объяснить наличием необменного взаимодействия. При сорбции анионов АТФ необменные взаимодействия могут быть обусловлены рядом причин: 1) гидрофобным взаимодействием между органическим ионом и матрицей ионита, 2) ван-дер-ваальсовским взаимодействием, 3) образованием водородных связей (сорбат-сорбатное взаимодействие). При рассмотрении спектра анионита, насыщенного АТФ (рис. 1), обращает на себя внимание появление максимумов 3300 и 3110 $см^{-1}$, которые характерны для H-связей между NH- и OH-группами [6–8], а также широких полос в области 2725 $см^{-1}$ (валентные колебания ассоциированных гидроксилов в P–OH-группах [6, 7]). Это

*Таблица 1*

**Сорбция АТФ на аниоците АВ-17-2П из раствора с pH=3,4 ($c$, мг-экв/мл; $g$, мг-экв/г)**

| $m$, г | $c_{АТФ}\cdot10^5$ | $\bar{c}_{АТФ}\cdot10^6$ | $\bar{c}_{Cl}\cdot10^3$ | $g\cdot10^3$ | $K_{OH}^{АТФ-}$ | $K_{Cl}^{АТФ-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,4448 | 6,150 | 1,800 | 2,55 | 6,710 | 10,00 | 2,38 |
| 0,4447 | 1,225 | 0,252 | 1,78 | 1,350 | 10,01 | 2,38 |
| 0,4449 | 0,611 | 0,110 | 1,55 | 0,674 | 9,97 | 2,37 |
| 0,4451 | 0,057 | 0,011 | 1,53 | 0,063 | 9,20 | 2,19 |
| 0,4450 | 0,024 | 0,004 | 1,47 | 0,026 | 10,03 | 2,39 |
| | | | | | 9,84 | 2,34 |

*Примечание.* Расчет проводился по формуле (7), где полная обменная емкость ионита $g_0$=4,0 мг-экв/г; равновесная концентрация ОН-ионов в растворе $\bar{c}_{OH}=2{,}51\cdot10^{-11}$ мг-экв/мл; объем раствора $V$=50 мл.

*Таблица 2*

**Сорбция АТФ на аниоците АВ-17-2П из раствора с pH=5,8**

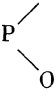
| $m$, г | $c_{АТФ}\cdot10^5$ | $\bar{c}_{АТФ}\cdot10^7$ | $\bar{c}_{Cl}$ | $g\cdot10^3$ | $K_{OH}^{АТФ^{2-}}$ | $K_{Cl}^{АТФ^{2-}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,4577 | 12,300 | 57,180 | 0,0422 | 12,820 | 29,88 | 6,90 |
| 0,4578 | 2,450 | 6,350 | 0,0315 | 2,600 | 29,19 | 6,95 |
| 0,4576 | 1,220 | 3,080 | 0,0312 | 1,284 | 29,12 | 6,93 |
| 0,4578 | 0,120 | 0,280 | 0,0311 | 0,118 | 29,21 | 6,95 |
| 0,4575 | 0,060 | 0,120 | 0,0304 | 0,053 | 29,25 | 6,96 |
| | | | | | 29,15 | 6,94 |

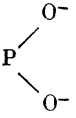
*Примечание.* Расчет проводился по формуле (8), где полная обменная емкость $g_0$= =4,0 мг-экв/г; равновесная концентрация ОН-ионов в растворе $\bar{c}_{OH}=6{,}31\cdot10^{-9}$ мг-экв/мл; удельный объем $\bar{V}$=6,5 мл/г; объем раствора $V$=50 мл.

свидетельствует об образовании достаточно прочных межионных ассоциатов, в которых участвуют NH-группы аденозина и ОН-группы фосфата.

Из сопоставления полученных результатов и литературных данных [11] следует полагать, что в данном случае за специфическое взаимодействие с ионитами несут ответственность группировки, расположенные в непосредственной близости от ионогенной группы, и что дополнительная связь реализуется преимущественно за счет сорбат-сорбатного взаимодействия АТФ в фазе ионита с участием и без участия молекул воды. Кроме того, статическая обменная емкость (СОЕ-1,2 мг-экв/г) значительно меньше полной обменной емкости (ПОЕ-4,0 мг-экв/г), т. е. задействовано лишь 30% емкости. Это можно объяснить тем, что вытянутая молекула нуклеотида, сорбируясь по двум близлежащим центрам (заряд аниона АТФ равен 2), маскирует или делает малодоступными для последующей сорбции соседние активные центры [11], а дополнительная сорбция идет за счет сорбат-сорбатного взаимодействия.

При проведении сорбции необходимо учитывать, что АТФ с течением времени может превращаться в фосфат более низкого порядка [3]. Проведенные опыты с использованием электрофоретической методики показали, что при контакте нуклеотида с АВ-17-2П в течение 24 ч (времени, необходимого для установления равновесия) происходит превращение в аденозинмонофосфат (~3%). С увеличением времени контакта АТФ с анионитом (более 50 ч) даже при низких температурах ($t$=8° С) в АМФ превращается до 20% анедозинтрифосфата. Интересно отметить тот факт, что как в первом, так и во втором случаях, аденозиндифосфат в пробах не обнаружен. Эти данные подтверждаются ИК-спектрами АТФ, сорбированного на анионитах (рис. 1):

максимум 1640 $см^{-1}$, характерный для частично диссоциированных групп 

и интенсивный максимум 1090 $см^{-1}$, обусловленный наличием групп  [8],

присутствие которых связано с АМФ в фазе сорбента. О том, что эти группы принадлежат АМФ, свидетельствует тот факт, что для Cl-формы анионита наблюдаются низкие значения pH, при которых АТФ диссоциирует неполностью.

Таким образом, рассчитано содержание ионных форм АТФ в зависимости от pH раствора; сделано предположение о возможном механизме необменной сорбции нуклеотида на высокоосновном анионите АВ-17-2П в Cl-форме за счет сорбат-сорбатного взаимодействия. Из сравнения полученных констант обмена для одно- и двухзарядных анионов АТФ следует, что максимальная сорбция наблюдается в области нейтральных значений pH. Показано, что в длительных опытах по сорбции даже при низких температурах наблюдается частичное превращение аденозинтрифосфата в аденозинмонофосфат.

## Список литературы


1. Основы жидкостной хроматографии/Под ред. А. А. Жуховицкого. М.: Наука, 1973. 258 с.
2. *Wildish D. Z., Poole N. J., Jolles S. J.* // Bull. Enoiron. Contan and Toxicol. 1979. V. 23. № 1–2. P. 192.
3. *Ленинджер А.* Биохимия. Молекулярные основы структуры и функции клетки. М.: Мир, 1976. 895 с.
4. *Tumtayuori J., Suntioinet S.* // Finn. Chem. Lett. 1980. № 4. P. 113.
5. *Ледерер М.* Введение в электрофорез на бумаге и родственные методы. М.: Наука, 1956. 168 с.
6. *Козицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. С. 214–256.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 201–234.
8. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 240 с.
9. *Ныс П. С., Савицкая Е. М., Брунс Б. П.* // Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 90–100.
10. *Савицкая Е. М., Яхонтова Л. Ф., Ныс П. С.* // Ионный обмен. М.: Наука, 1980. С. 229–248.
11. *Дмитренко Л. В., Пирогов В. С., Самсонов Г. В.* // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С. 162–166.



Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола



Поступила в редакцию
3.IX.1990

УДК 541.183; 541.14
© 1991 г.

*Варакин В. Н., Симонов А. П.*

# УФ-ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ ДИМЕТИЛКАДМИЯ, АДСОРБИРОВАННОГО НА КРЕМНИИ

Методом лазерной десорбционной масс-спектрометрии исследованы поведение молекул диметилкадмия на поверхности Si(100) с естественной окисной пленкой и десорбция адсорбатов под действием излучения KrCl-лазера. Показано, что лазерно-индуцированная десорбция сопровождается эффективной фотофрагментацией молекул и фотоионизацией осколков. Наблюдался однофотонный процесс отрыва $CH_3$-лигандов от хемосорбированного $Cd(CH_3)_2$. Обсуждены природа адсорбатов и механизмы фотопроцессов.

В технологии лазерохимического осаждения металлических пленок из газообразных металлоорганических соединений (МОС) чрезвычайно важен начальный этап, связанный с процессами в адсорбированном слое. Последние пять лет фотопроцессы в адсорбированных молекулах МОС начали активно изучать с использованием техники сверхвысокого вакуума и методов поверхностного анализа. Фотодиссоциацию карбонилов и алкилов металлов под действием УФ-излучения эксимерных лазеров исследовали с помощью электронной спектроскопии [1–3], оптической ИК- и УФ-спектроскопии [4–7] и лазерно-индуцированной десорбционной масс-спектрометрии [1, 7–12]. Электронная спектроскопия поверхности позволяет контролировать состав адсорбатов, но для молекул МОС ее применимость ограничена из-за высоких энергий используемых электронов или фотонов [7]. Оптическая спектроскопия для таких молекул малоперспективна, так как не удается различить исходные молекулы и их фрагменты.

Масс-спектрометрия используется для определения состава частиц, десорбируемых с поверхности в результате фотопроцессов в адсорбированном слое. Несмотря на успехи в развитии этой техники (время-пролетное измерение скоростей частиц [9–12], их резонансная многофотонная ионизация [11]), практически остаются незатронутыми вопросы об изменениях состава адсорбированного слоя при облучении, о механизмах лазерно-индуцированных процессов.

В данной работе с помощью масс-спектрометрического анализа нейтральных частиц и ионов, десорбированных импульсами лазера на KrCl ($\lambda$=222 нм), изучены кинетика адсорбции и спонтанного (не стимулированного лазерным излучением) разложения молекул диметилкадмия (ДМК) на поверхности *n*-Si(100) с естественной окисной пленкой, а также процессы в адсорбированном слое, индуцированные при поглощении излучения KrCl-лазера адсорбированными молекулами ДМК и поверхностью кремния.

Ранее нами аналогичные явления изучались с помощью XeCl-лазера [13], излучение которого хорошо поглощается кремнием, но не ДМК. Кинетика адсорбции ДМК на поверхности Si(100), облученной XeCl-лазером при плотности энергии $\Phi$=420 мДж/см$^2$ и KrCl-лазером при $\Phi$=45 мДж/см$^2$, в основном одинакова, но во втором случае наблюдался дополнительный быстрый процесс адсорбции. Действие же излучения существенно различно: резонансное поглощение ДМК излучения на $\lambda$=222 нм ведет не только к более эффективной фрагментации исходных молекул, но и к фотоионизации десорбируемых частиц.

Эксперименты проводили на установке и по методике, подробно описанными в [13]. При фиксированном давлении ДМК-газа ($p\sim10^{-8}$ Торр) в сверхвысоковакуумной камере поверхность Si(100) облучали импульсами эксимерного лазера ЭЛИ-6М ($\lambda$=222 нм, энергия – до 10 мДж). Десорбированные УФ-излучением нейтральные частицы и ионы регистрировали квадрупольным масс-спектрометром QMM-17 «Рибер».

При измерениях сигналов десорбированных ионов ток эмиссии катода ионного источника QMM-17 уменьшали от 1 до 0,15 мА (конструктивные особенности прибора не позволяли выключить этот ток), а напряжение на электродах источника, определяющее энергию электронов,– от 33 В до 0 В. При этом сигналы для ионов возрастали на порядок, а нейтральные частицы не регистрировались.

Были измерены зависимости сигналов для ионов $CH_3^+$, $Cd^+$ и $CdCH_3^+$ (будем обозначать их $S_{M^+}$, где M=$CH_3$, Cd, $CdCH_3$) и нейтральных частиц $CH_3$ и Cd ($S_M$) от плотности энергии излучения ($\Phi$) и от экспозиции ($D$) поверхности в ДМК-газе при

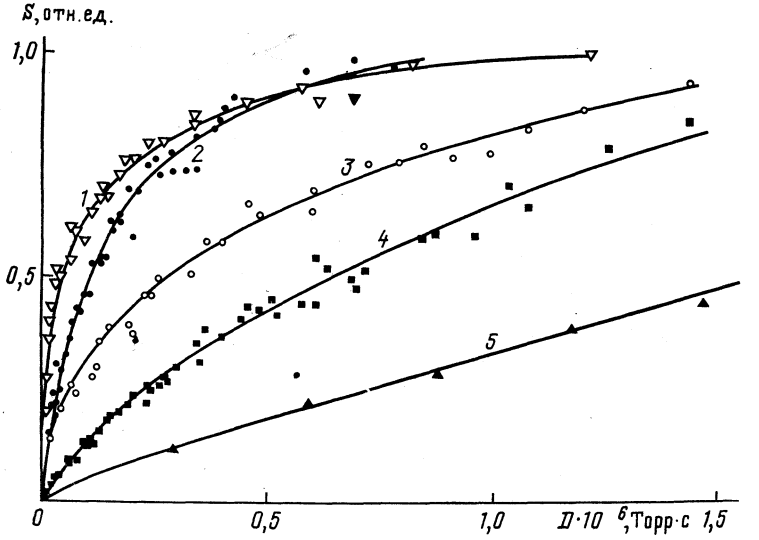



Рис. 1

комнатной температуре. Перед каждой экспозицией образец облучали пятью импульсами KrCl-лазера при Ф=45 мДж/см² для очистки. Заметим, что такое облучение в вакууме (остаточное давление $p<1\cdot10^{-9}$ Торр) на λ=222 нм вызывало сигналы на массах Si, SiO, $Si_2O$, аналогичные полученным на λ=308 нм (XeCl-лазер) при Ф=420 мДж/см².

На рис. 1 приведены зависимости нормированных величин сигналов для $Cd^+$ (кривая *1*), Cd (*2*), $CH_3$ (*3*), $CdCH_3^+$ (*4*) и $CH_3^+$ (*5*) от экспозиции в ДМК при плотности энергии KrCl-лазера Ф=36 мДж/см². Они свидетельствуют о существовании не менее четырех адсорбционных состояний. Абсолютные величины сигналов десорбции при насыщенных покрытиях адсорбатов соотносятся как $Cd^+ : Cd : CH_3 : CdCH_3^+ : CH_3^+ = 1000 : 34 : 33 : 9 : 55$. Из-за большой величины отношения сигналов $S_{Cd^+} : S_{Cd} \simeq 30$ и неполного подавления сигнала от ионов $Cd^+$ при установке напряжений ионного источника масс-спектрометра, оптимальных для регистрации нейтральных частиц, кривая *2* представляет некую суперпозицию зависимостей для десорбированных Cd и $Cd^+$.

На рис. 2 показаны зависимости сигналов для $CH_3$ (*1*), Cd (*2*), $Cd^+$ (*3*), $CdCH_3^+$ (*4*) и $CH_3^+$ (*5*) от плотности энергии KrCl-лазера при насыщенных покрытиях адсорбатов. Экспериментальные кривые нормированы на значения сигналов при Ф=36 мДж/см². Среди них выделяется линейная зависимость $S_{CH_3}$ (Ф), которая описывает однофотонный процесс испускания $CH_3$-радикалов с поверхности. Остальные процессы десорбции – пороговые по плотности энергии. Если десорбция заряженных и нейтральных атомов Cd насыщается при Ф≃30 мДж/см², то сигналы для ионов $CH_3^+$ и $CdCH_3^+$ продолжают расти по закону $\sim \Phi^{4,5}$.

При выявлении связей десорбированных частиц с динамикой адсорбатов и определении механизмов процессов, индуцированных излучением XeCl-лазера, предполагали, что совпадение кинетических зависимостей $S(D)$ для частиц на разных массах указывает на общий для них адсорбат, а совпадение энергетических зависимостей $S(\Phi)$ – на единый механизм десорбции.

При обсуждении будем опираться на аналогичные зависимости, измеренные под действием XeCl-лазера в [13]. Поэтому кратко перечислим основные результаты этой работы. Было показано, что первоначально адсорбированные на облученном УФ-лазером образце Si(100) с окисной пленкой молекулы $Cd(CH_3)_2$ спонтанно диссоциируют до Cd и $CH_3$. XeCl-лазер индуцировал десорбцию ДМК и его фрагментов, происходящую по различным каналам, включая диссоциативный и рекомбинационный. Сигнал десорбции на массе $Cd(CH_3)_2$ связан с хемосорбированными молекулами $Cd(CH_3)_2$, а на массах Cd и $CH_3$ при малых экспозициях, при которых их кинетические зависимости $S_{Cd}(D)$ *и* $S_{CH_3}(D)$ совпадают,– с адсорбированными $CdCH_3$-радикалами, которые диссоциировали как в ходе лазерно-индуцированной десорбции, так и

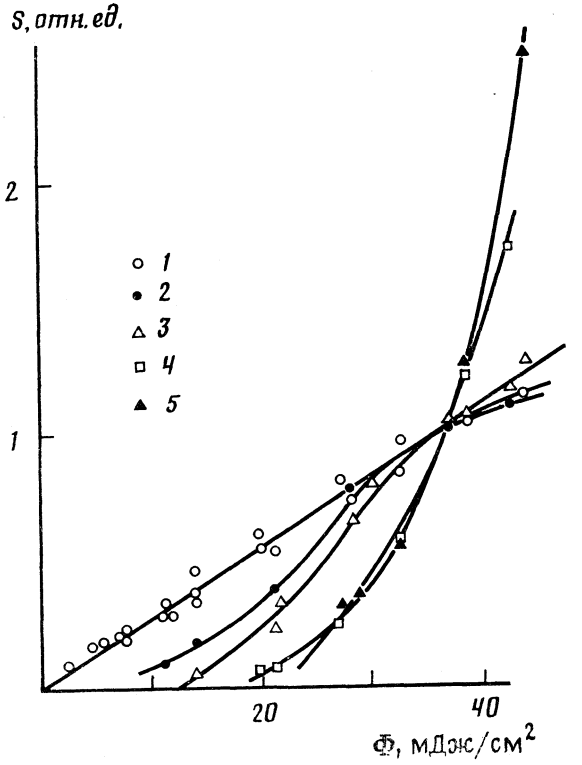



Рис. 2

во время пролета до масс-спектрометра (из-за неустойчивости этих радикалов в газовой фазе).

На рис. 3 приведены зависимости от экспозиции сигналов для $CH_3^+$ (кривая *1*), $CdCH_3^+$ (*2*), $CH_3$ (*3*) и Cd (*4*), полученные при возбуждении KrCl-лазером (сплошные линии), и воспроизведены из [13] зависимости сигналов для Cd (*5*), $CH_3$ (*6*) и $Cd(CH_3)_2$ (*7*), вызванные облучением Si(100) XeCl-лазером (штриховые линии). Нормировка на значения при $D=0{,}5\cdot10^{-6}$ Торр·с осуществлена, чтобы подчеркнуть факт совпадения кривых для Cd (*5*) и $CH_3$ (*6*) при $D<0{,}5\cdot10^{-6}$ Торр·с.

Близкое расположение кривых *7* и *3* свидетельствует, что при возбуждении на $\lambda=222$ нм $CH_3$-радикалы отрываются от хемосорбированных молекул $Cd(CH_3)_2$, а из сравнения кривых *6* и *2* следует, что источником $CdCH_3^+$-ионов являются хемосорбированные $CdCH_3$, причем ион в отличие от молекулы $CdCH_3$ стабилен в газовой фазе.

Насыщенное покрытие адсорбата, обусловливающего сигнал $S_{Cd^+}$ (кривая *4* на рис. 3), формируется быстрее, чем происходит хемосорбция $Cd(CH_3)_2$ (кривая *7*). Отметим, что такой быстрый процесс адсорбции не зарегистрирован при облучении Si(100) XeCl-лазером. Таким адсорбатом может быть $Cd(CH_3)_2$ или Cd.

В первом случае источником $Cd^+$ может служить $Cd(CH_3)_2$ в слабо связанном состоянии, предшествующем хемосорбции молекулы (в так называемом прекурсорном состоянии). Учитывая, что связь $Cd(CH_3)_2$ с поверхностью, по-видимому, осуществляется через атом Cd, то трудно представить механизм диссоциативной десорбции, в котором в газовую фазу освобождаются атомы Cd, а $CH_3$-лиганды связываются на поверхности. Скорее, как показывают и настоящие эксперименты, фотолиз адсорбированного $Cd(CH_3)_2$ описывается прямо противоположной схемой. Тогда, чтобы отсутствовали заметные сигналы $S_{CH_3}$ или $S_{CH_3^+}$ ($S_{Cd^+}$ превышает $S_{CH_3}$ при малых экспозициях более чем в 70 раз), эффективность резонансной фотогенерации ионов $Cd^+$ излучением KrCl-лазера и их вытягивания в квадрупольный масс-фильтр должна быть выше, чем эффективность ионизации $CH_3$ электронами в масс-спектрометре более чем в 500 раз.

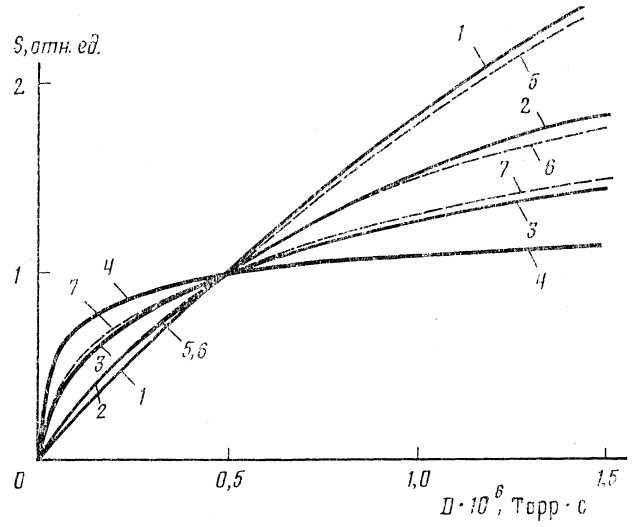



Рис. 3

Во втором случае быстрое накопление атомов Cd в облучаемой области можно связать либо с их адсорбцией из газа, где они появляются в результате фотодиссоциации ДМК-газа импульсами KrCl-лазера, очищающими поверхность, либо с диффузией Cd по поверхности из других частей образца. Однако малое давление ДМК-газа в камере ($p \sim 10^{-8}$ Торр) и большой размер облучаемой области ($2\times10$ мм$^2$) препятствуют достижению высоких покрытий адсорбированных атомов Cd в этой области. Следовательно, должна быть очень высокой эффективность фотоионизационной десорбции Cd.

Описанные в работе [14] эксперименты по фотогенерации ионов $Cd^+$ при облучении ДМК-газа излучением KrCl-лазера свидетельствуют в пользу первого случая, т. е. молекул $Cd(CH_3)_2$, слабо связанных с поверхностью кремния. Согласно предложенному в [14] механизму, высокая эффективность процесса на $\lambda=222$ нм обеспечивается электронно-колебательными резонансами в $Cd(CH_3)_2$ и электронно-возбужденном $CdCH_3$-радикале, являющимся промежуточным продуктом фотодиссоциации. Таких резонансов нет в случае атомов Cd. Наиболее медленный из наблюдаемых процессов, описываемый сигналом $S_{CH_3^+}$ (кривая *4* на рис. 3), отражает накопление адсорбированных $CH_3$-радикалов в ходе спонтанного разложения хемосорбированного $Cd(CH_3)_2$.

Кинетические кривые $S(D)$ для $Cd^+$, $CH_3$, $CdCH_3^+$ не описываются экспоненциальными зависимостями, что обусловлено взаимными превращениями адсорбатов, вызывающих эти сигналы. Исключением служит $CH_3^+$, для которого $S_{CH_3^+}=1-\exp(-D/D_0)$, где $D_0=8\cdot10^{-6}$ Торр·с, что можно объяснить тем, что время формирования $CH_3$-адсорбата значительно превышает времена предшествующих процессов в адсорбированном слое.

Начальная скорость адсорбции $\left.\frac{dS}{dD}\right|_{D=0}$ позволяет оценить максимальное покрытие адсорбата $N_m=\alpha_0(2\pi mkT)^{1/2}\left(\left.\frac{dS}{dD}\right|_{D=0}\right)$, где $\alpha_0$ – начальный коэффициент прилипания, $m$ и $T$ – масса молекул и температура газа. Тогда из $S_{Cd^+}(D)$ следует $N_m/\alpha_0 \simeq 6\cdot10^{12}$ см$^{-2}$, значит, покрытие слабо связанного с поверхностью $Cd(CH_3)_2$ не превышает $10^{-2}$ от числа поверхностных атомов образца.

Переходя к обсуждению энергетических зависимостей $S(\Phi)$ (рис. 2), подчеркнем, что прямая *1* ($S_{CH_3}(\Phi)$) описывает однофотонный отрыв $CH_3$-радикалов от хемосорбированных молекул $Cd(CH_3)_2$. Для десорбции остальных частиц необходимо превысить определенные величины (пороги) плотности энергии излучения ($\Phi_{пор}$). Отметим, что так называемые пороги, вообще говоря, связаны с нелинейностью зависи-

мости $S(\Phi)$, где степень нелинейности $\varkappa = d \lg S / d \lg \Phi > 1$, а величины $\Phi_{пор}$, при которых появляются сигналы десорбции, определяются чувствительностью регистрирующей аппаратуры. Вместе с тем $\Phi_{пор}$ отражает степень нелинейности процессов при малых значениях Ф. Так, при малых плотностях энергии $\varkappa \simeq 2$ для $S_{Cd}$ и $\varkappa \simeq 3$ для $S_{Cd^+}$, поэтому атомы Cd регистрируются при меньших значениях Ф, чем ионы $Cd^+$.

Кубические зависимости $S_{Cd^+}(\Phi)$ при малых Ф наблюдались как для десорбции ионов $Cd^+$ из адсорбированного слоя в настоящей работе, так и для диссоциативной фотоионизации ДМК-газа в [14], что свидетельствует об общности механизмов фотогенерации ионов $Cd^+$ и, следовательно, о слабо связанных молекулах $Cd(CH_3)_2$ как источнике десорбированных $Cd^+$. При этом малая часть поглощенной молекулой энергии, затрачиваемая на разрыв слабой связи с поверхностью, существенно не влияет на механизм диссоциативной ионизации.

Указать, какой двухфотонный процесс ведет к десорбции атомов Cd, затруднительно, так как неизвестен адсорбат, десорбция которого обусловливает сигнал $S_{Cd}$.

Высокие величины нелинейности $\varkappa = 4{,}5 \pm 0{,}5$ для $S_{CdCH_3^+}(\Phi)$ и $S_{CH_3^+}(\Phi)$ можно связать с десорбцией этих радикалов при возбуждении лазером поверхности кремния и с малой эффективностью фотоионизации этих радикалов излучением KrCl-лазера из-за отсутствия резонансов. На различие резонансных свойств адсорбированных $Cd(CH_3)_2$ и $CdCH_3$ указывает как 100-кратное превышение сигналов $S_{Cd^+}$ над $S_{CdCH_3^+}$, так и насыщение $S_{Cd^+}$ при $\Phi \simeq 30$ мДж/см$^2$, где сохраняется величина $\varkappa \simeq 4{,}5$ для $S_{CdCH_3^+}$. Оценка величины кратковременного нагрева поверхности Si(100) при поглощении импульса KrCl-лазера с $\Phi = 36$ мДж/см$^2$, $\Delta T \simeq 150$ К показывает, что тепловые процессы не являются определяющими для десорбции $CdCH_3^+$ и $CH_3^+$ в изучаемом диапазоне значений Ф. Отсутствие среди десорбированных частиц исходной молекулы или ее иона свидетельствует о преобладании диссоциации над десорбцией при резонансном возбуждении ДМК излучением KrCl-лазера.

В заключение обратимся к задаче лазерного осаждения металлической пленки Cd на кремнии. Излучение XeCl-лазера за счет возбуждения поверхности Si не обеспечивало преимущественной десорбции $CH_3$-радикалов по сравнению с атомами Cd [13]. Из-за различия в степенях нелинейности для десорбции Cd и $CH_3$ при резонансном возбуждении $Cd(CH_3)_2$ излучением KrCl-лазера при малых плотностях энергии $\Phi < 10$ мДж/см$^2$ удается селективно удалять из адсорбированного слоя $CH_3$-радикалы, формируя пленку Cd. Вместе с тем $CH_3$ фотолитически отрывается только от хемосорбированного $Cd(CH_3)_2$. Однако на поверхности Si(100) с окисной пленкой, облученной УФ-лазером, происходит спонтанная фрагментация молекул $Cd(CH_3)_2$, а однофотонный отрыв $CH_3$ от хемосорбированного $CdCH_3$ и преимущественная десорбция $CH_3$-адсорбата по сравнению с адсорбированными атомами Cd не были обнаружены. Следовательно, металлическая пленка будет содержать углеводороды. Поэтому важно обеспечить удаление $CH_3$ из хемосорбированного $Cd(CH_3)_2$ до его спонтанной гетерогенной фрагментации или так обрабатывать поверхность Si(100), чтобы этой фрагментации не происходило. Изучение процессов в ДМК, адсорбированном на кремнии, при малых плотностях энергии излучения KrCl-лазера и высоких частотах следования импульсов составляет предмет наших дальнейших исследований.

## Список литературы


1. *Creighton J. R.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 410.
2. *Lubben D., Motooka T., Gorbatkin S., Greene J. E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. P. 668.
3. *Stinespring C. D., Freedman A.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 1959.
4. *Swanson J. R., Friend C. M., Chabal Y. J.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5028.
5. *Sanchez E., Shaw P. C., O'Neill J. A., Osgood R. M.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 153.
6. *Sanchez E., Shaw P. C., Wu Z., Osgood R. M.* // Ibid. 1988. V. 151. P. 449.
7. *Swanson J. R., Flitsch F. A., Friend C. M.* // Surf. Sci. 1990. V. 226. P. 147.
8. *Celii F. C., Whitemore P. M., Janda K. C.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1604.
9. *Higashi G. S.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 422.
10. *Orlowski T. E., Mantell D. A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. A7. P. 2598.
11. *Zhang Y., Stuke M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4503.
12. *Villa E., Horwitz J. S., Hsu D. S. Y.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 587.

13. *Варакин В. Н., Панеш А. М., Симонов А. П.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2105.
14. *Абакумов Г. А., Лунчев В. А., Поляков Б. И., Симонов А. П.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. № 3.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
17.X.1990

---

УДК 541.128

© 1991 г.

*Кичапина Т. В., Князева Е. М., Курина Л. Н., Шиляева Л. П., Долинская С. В.*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Методом температурно-программированной десорбции изучена адсорбция *н*-октана, изооктана, кумола на поверхности цеолитсодержащего катализатора крекинга. Показано, что углеводороды адсорбируются в двух прочных, диссоциативно связанных формах. Идентифицированы центры стабилизации адсорбированных форм. Установлено, что термическая и термопаровая обработки катализатора, избирательно разрушающие центры адсорбции, снижают выход легких углеводородов $C_1$–$C_3$ и несколько увеличивают выход более тяжелых углеводородов.

Для изучения закономерностей протекания процесса и детализации механизма каталитического крекинга важна информация о составе и строении поверхностных соединений, прочности их связи с контактом. С этой целью в данной работе изучено взаимодействие углеводородов с поверхностью катализатора методом температурно-программированной десорбции (ТПД) с хроматографическим анализом продуктов.

*Экспериментальная часть.* Катализатор крекинга (предоставлен ВНИИ НП, г. Москва), содержащий 25 масс.% цеолита типа Y в редкоземельной форме, вакуумировали в течение 1 ч при 823 К и давлении $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па. Часть образцов предварительно была подвергнута обработке водяным паром при атмосферном давлении в реакторе каталитической установки при 1023 К. Адсорбцию углеводородов проводили при 348 К в течение 0,5 ч. Затем образцы откачивали до 1,3 Па. Десорбцию вели в токе гелия (скорость 2,7 л/ч) при линейной скорости нагрева образца 11 К/мин. Для анализа продуктов десорбции использовали хроматографическую колонку с хромосорбом-101.

*Обсуждение результатов.* Кумол, изооктан, *н*-октан адсорбируются на катализаторе (его поверхность вакуумирована при 823 К) в двух прочно связанных формах, десорбирующихся с поверхности в виде двух пиков. Максимумы первых пиков ($T_{макс}$) находятся в интервале 593–633 К; вторые пики с $T_{макс}$ при 823 К выходят в изотермическом режиме (рис. 1). Количественно превалирует низкотемпературная форма десорбции. Возможно, это связано с тем, что при повышении температуры активизируется процесс коксоотложения на катализаторе, и затрудняется десорбция углеводородов с поверхности.

Кинетика десорбции углеводородов в области температур 473–723 К описывается уравнением Поляни – Вигнера второго порядка. При этом энергии активации десорбции ($E_д$) достаточно высоки и составляют 130, 145, 150 кДж/моль соответственно для *н*-октана, изооктана и кумола. Дробный хроматографический анализ продуктов десорбции показал (рис. 1), что выше 723 К с поверхности катализатора десорбируются только метан и пропилен, в то время как при более низких температурах наблюдается удаление углеводородов $C_1$–$C_3$, изобутана (при адсорбции *н*-октана), бензола (при адсорбции кумола). Сложный набор продуктов десорбции свидетельст-

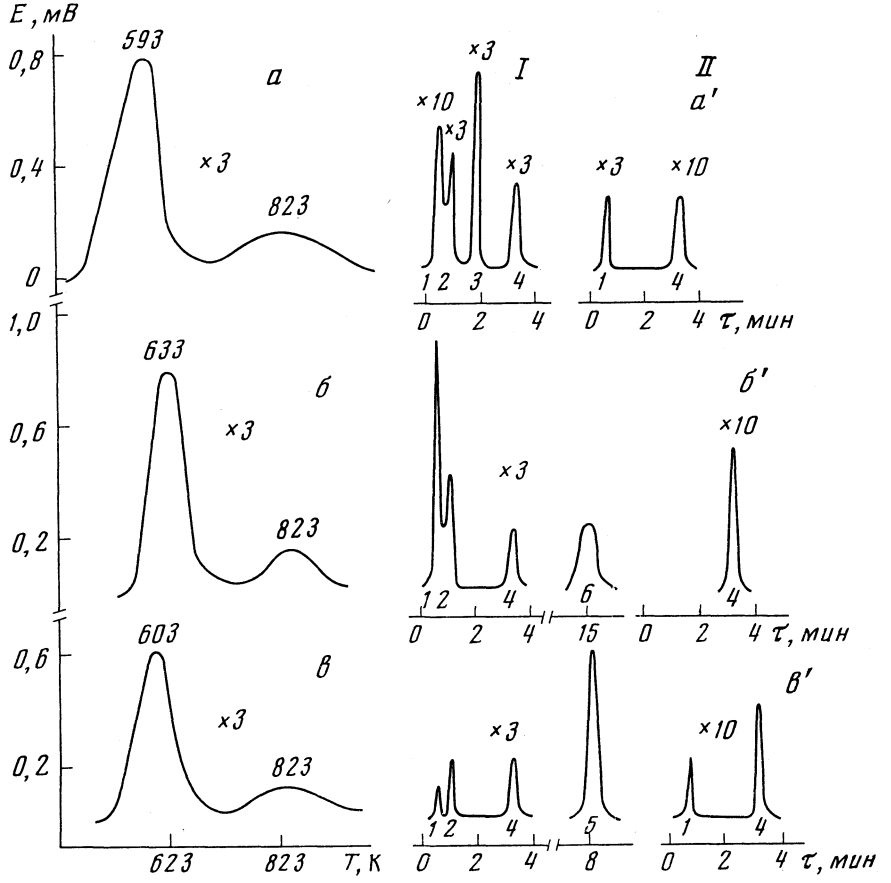



Рис. 1. ТПД-спектры и анализ продуктов десорбции в интервалах 473–723 К (I) и выше 723 К (II); *а*, *а'* – изооктана, *б*, *б'* – кумола, *в*, *в'* – *н*-октана, адсорбированных на вакуумированном при 823 К образце; *1* – $CH_4$, *2* – $C_2H_4$, *3* – $C_2H_6$, *4* – $C_3H_6$, *5* – изобутан, *6* – $C_6H_6$

вует о диссоциативной адсорбции реактантов и подтверждает второй кинетический порядок процесса десорбции.

Анализ полученных результатов указывает на достаточно прочную адсорбцию углеводородов на поверхности катализатора. При этом из трех исследуемых адсорбатов кумол адсорбируется наиболее прочно, на что указывают наибольшие значения $E_д$ и $T_{макс}$ термодесорбционного пика. Близкие результаты получены в работе [1], где показана прочная адсорбция кумола на цеолите LaY. Различия в термодесорбции кумола и остальных углеводородов можно связать с двумя факторами: 1) с пространственными затруднениями десорбции ароматической молекулы кумола из каналов цеолита; 2) с легкостью образования молекулами кумола ароматических углеводородов в ходе реакции конденсации с более высокой молекулярной массой и более прочно связанных с поверхностью катализатора.

При увеличении температуры вакуумирования (923, 1023 К) форма ТД-пиков не изменяется. Однако снижаются значения $T_{макс}$, которые после тренировки при 1023 К для *н*-октана, изооктана и кумола составили 563, 553, 603 К, и происходит уменьшение до следовых количеств площадей высокотемпературных пиков. Кинетические расчеты показывают, что происходит также постепенное уменьшение величин $E_д$. Так, после тренировки образцов при 1023 К значения $E_д$ составляют 110, 120, 130 кДж/моль соответственно для *н*-октана, изооктана, кумола. При этом порядок десорбции и набор продуктов крекинга остаются неизменными.

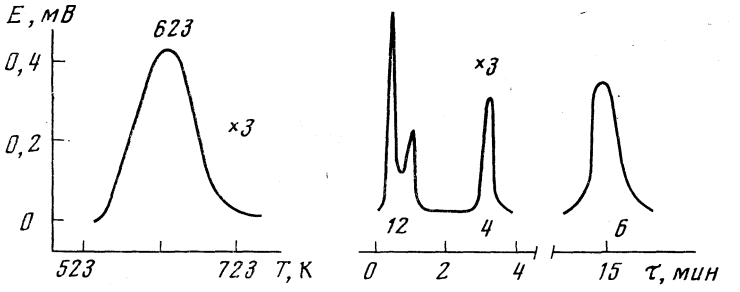



Рис. 2. ТПД-спектр и анализ продуктов десорбции кумола с образца, обработанного паром в течение 12 ч: *1* – $CH_4$, *2* – $C_2H_4$, *4* – $C_3H_6$, *6* – $C_6H_6$

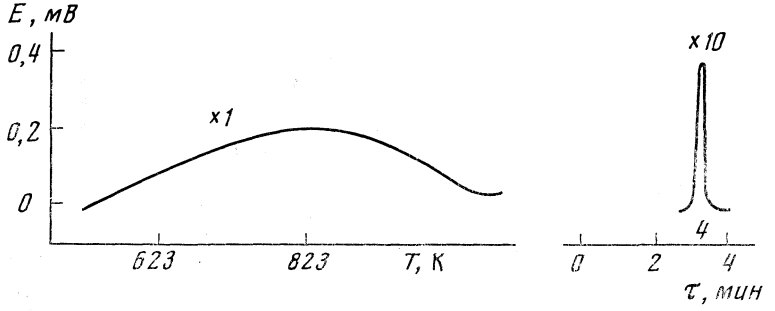



Рис. 3. ТПД-спектр и анализ продуктов десорбции кумола с образца, обработанного в течение 24 ч паром: *4* – $C_3H_6$

Методом ИК-спектроскопии по адсорбции CO показано присутствие на поверхности катализатора льюисовских центров с силой 41,5 и 33,5 кДж/моль. Можно предположить, что адсорбция кумола, *н*-октана и изооктана в первой форме происходит преимущественно на более слабых кислотных центрах, а во второй форме – на более сильных. Согласно [2], высокотемпературное вакуумирование цеолита ReY приводит к преимущественному удалению более сильных кислотных центров. По-видимому, разрушением более сильных центров можно объяснить снижение значений $E_д$ и уменьшение до следовых количеств площадей высокотемпературных пиков при увеличении температуры вакуумирования.

Известно [2], что обработка катализатора крекинга при высокой температуре водяным паром повышает его селективность, но при этом происходит разрушение кристаллической структуры цеолита. Представлялось интересным проверить влияние термопаровой обработки на адсорбцию углеводородов.

В ТПД-спектрах углеводородов, адсорбированных на образце после 12 ч парообработки, присутствует только один пик с $T_{макс}$ для *н*-октана и изооктана при 543 К, для кумола – при 623 К (рис. 2), совпадающий по температурному интервалу с первым пиком десорбции углеводородов с образца, необработанного паром. Величины $E_д$ снижаются и соответствуют для *н*-октана, изооктана и кумола 115, 125, 130 кДж/моль. Состав продуктов десорбции при этом не изменяется, но уменьшается выход газов $C_1$–$C_3$ и несколько возрастает количество десорбирующихся изобутана и бензола.

Согласно данным ИК-спектроскопии, в результате 12 ч парообработки количество бренстедовских центров, измеренных по полосе поглощения (п. п.) при 1540 $см^{-1}$, принадлежащей ионам пиридиния, уменьшается в 3 раза и составляет 30 мкмоль/г. Количество льюисовских центров с силой 41,5 кДж/моль, измеренных по п. п. при 2205 $см^{-1}$ (адсорбированный CO), снижается с 50 до 10 мкмоль/г, а с силой 33,5 кДж/моль (п. п. при 2189 $см^{-1}$) – с 50 до 40 мкмоль/г.

Таким образом, после 12 ч парообработки в структуре катализатора происходят изменения, приводящие к преимущественному удалению более сильных кислотных центров и уменьшению прочности связи адсорбата с катализатором, о чем свиде-

тельствует снижение величин $T_{макс}$ и $E_д$, а также отсутствие ТД-пиков второй, наиболее прочно связанной формы адсорбции.

Обработка образца паром в течение 24 ч приводит к кардинальному изменению ТПД-спектров (рис. 3), которые принимают «размытую» форму в области 523–823 К без явно выраженных максимумов. Сокращается набор продуктов десорбции, который для изооктана и *н*-октана представлен метаном и пропиленом, для кумола – пропиленом. Рентгеноструктурные и ИК-спектроскопические исследования показали, что в результате 24 ч парообработки происходит практически полное разрушение структуры цеолита и ликвидации значительного числа кислотных центров на образце.

Следовательно, термическая и термопаровая обработки катализатора одинаковым образом влияют на последующее взаимодействие с ним углеводородов, уменьшая прочность связи адсорбатов с поверхностью. Исследования показали, что оптимальной является парообработка в течение 12 ч. В этом случае разрушаются преимущественно более сильные кислотные центры, ответственные за наиболее прочно связанную форму адсорбции углеводородов; это снижает выход газов $C_1$–$C_3$ и увеличивает выход более тяжелых углеводородов.

### Список литературы

1. *Чаданай Нью Махамат* // Материалы конф. молодых ученых, посвященной 60-летию ВЛКСМ. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 289–293.
2. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 550 с.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
28.VI.1990

---

УДК 577.15.02

© 1991 г.

***Рязанцева С. В., Давыдов Р. М.***

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗЫ В СИСТЕМАХ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛ

Показано, что активность супероксиддисмутазы в системах обращенных мицелл зависит от способа солюбилизации, степени гидратации и химического строения поверхностно-активного вещества.

В последнее десятилетие ферментативный катализ в обращенных мицеллах стал объектом пристального внимания [1]. Это объясняется тем, что микроокружение фермента, включенного в системы обращенных мицелл, по физико-химическим параметрам сходно с таковым в биологических мембранах, что позволяет изучать свойства фермента в условиях, приближенных к природным и регулировать ферментативную активность и специфичность. Кроме того, микроэмульсионные системы чрезвычайно перспективны для разработки биотехнологических процессов в неводных средах. В соответствии с результатами различных исследований в мицеллярных системах большинство ферментов сохраняет высокую активность [1]. В некоторых случаях наблюдается заметное снижение ферментативной активности при включении белков в обращенные мицеллы [2]. В данной работе исследовано влияние на активность супероксиддисмутазы (СОД) ее включения в систему обращенных мицелл.

*Экспериментальная часть.* В работе использовали следующие мицеллярные системы: натриевая соль ди-(2-этил)гексилового эфира сульфоянтарной кислоты (АОТ) – $H_2O$ – *н*-гептан; цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – $H_2O$ – 50% *н*-гептана – 50% хлороформа; додецилсульфат натрия (ДДС) – $H_2O$ – 80% *н*-гептана – 20% *н*-гексанола. Препараты СОД из эритроцитов крупного рогатого скота были получены из Института биохимии АрмССР. Все эксперименты проводили в 0,05 М натрий-

фосфатном буфере, pH=7,8. Активность СОД определяли по ингибирующему действию на реакцию $O_2^-$ с тетранитротетразолием синим (ТНС) фирмы «Merck». Анион-радикалы $O_2^-$ генерировали фотохимически, используя систему [3]: 2,4 мкМ рибофлавина, 0,01 М метионина, 20 мкМ KCN, 56 мкМ ТНС. Систему облучали светом лампы КИМ 9-75. Опыты проводили следующим образом. К мицеллярному раствору, содержащему систему для фотохимической генерации $O_2^-$, добавляли мицеллярный раствор солюбилизированного фермента. Активность СОД определяли как количество фермента $E_{50}$ (в молях), вызывающие 50%-ное ингибирование восстановления ТНС из графика зависимости степени ингибирования от концентрации белка. Включение фермента и реакционной смеси в системы обращенных мицелл проводили по методу, описанному в работе [1]. Накопление восстановленного ТНС регистрировали по изменению оптической плотности системы при 550 нм на спектрофотометре «Specord» М-40.

*Обсуждение результатов.* Включение фермента в обращенные мицеллы сопровождается значительным падением его активности; причем величина эффекта существенно зависит от природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) и содержания внутримицеллярной воды ($R=H_2O/ПАВ$). Значения $E_{50}$ фермента в буфере и в мицеллярных системах, образуемых 0,05 М ДДС, АОТ и ЦТАБ при $R=12$, равны соответственно (1,8±0,4) нМ, (0,95±0,3) мкМ, (3,6±0,5) мкМ, (8,8±1) мкМ. Нами было обнаружено, что активность солюбилизированной СОД существенным образом зависит от способа условий ее включения в обращенные мицеллы.

В работе использовались два способа солюбилизации СОД. В первом случае водный раствор фермента добавлялся к мицеллярной системе со значениями концентрации ПАВ и $R$, при которых определялась активность белка. При втором способе солюбилизации вместо водного раствора фермента в качестве исходного использовался концентрированный препарат СОД, предварительно солюбилизированный в мицеллярной системе с определенными значениями концентрации ПАВ и $R$. В мицеллярной системе ЦТАБ в качестве исходного использовался препарат СОД, включенный в 0,05 М раствор ПАВ с $R=7$ и $R=20$. Соответствующие значения $R$ в мицеллярных растворах 0,05 М ДДС составляли 12 и 28.

В таблице приведены значения $E_{50}$ фермента в обращенных мицеллах, введенного в реакционную систему первым (в виде водного раствора) и вторым способами. При низких значениях $R$ максимальной активностью обладает белок, введенный в виде мицеллярного раствора с $R=7$. Как следует из данных, представленных в таблице, активность белка, введенного в конечную мицеллярную систему в виде водного раствора, является минимальной. Значение $E_{50}$ в зависимости от способа введения может отличаться до 40 раз (таблица). В целом оптимальная активность солюбилизированного фермента понижается с ростом степени гидратации ПАВ. При первом способе введения СОД в мицеллярную систему ее активность существенным образом зависит от объема мицеллярной фазы. При увеличении концентрации ПАВ до 0,15 М активность солюбилизированного фермента возрастает в 3–4 раза. Если в качестве исходного используется препарат СОД, предварительно включенный в мицеллярные системы, то величина $E_{50}$ практически не зависит от концентрации ПАВ в растворах, в которых определяется активность фермента.

В мицеллярных системах ДДС оптимальная активность СОД достигается при ее введении в реакционную смесь в виде водного раствора (таблица). Величины $E_{50}$ фермента, введенного в мицеллярные растворы первым и вторым способами, отличаются до 10 раз. Независимо от способа введения активность солюбилизированной СОД заметно увеличивается с ростом степени гидратации ПАВ в мицеллах ДДС. При первом способе введения белка в мицеллярные системы его активность заметно повышается (от 2,5 до 10 раз) при увеличении концентрации ПАВ (таблица). Активность солюбилизированного фермента практически не зависит от объема мицеллярной фазы, если его вводить вторым способом.

Вследствие низкой растворимости и активности СОД в обращенных мицеллах АОТ, введение фермента в систему проводилось только первым способом. В отличие от мицеллярных систем ДДС активность СОД, включенной в обращенные мицеллы АОТ, уменьшается с ростом содержания воды и ПАВ в системе (таблица). Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что наиболее высокая активность сохраняется у фермента, включенного в обращенные мицеллы ДДС, в то время как мицеллы АОТ оказывают наиболее сильное ингибирующее действие. Добавление к растворам СОД в мицеллярной системе АОТ 0,06 М олеиновой кислоты приводит к небольшому увеличению ее активности. Напротив, введение 0,34 М бензола оказывает сильное ингибирующее действие на солюбилизированный фермент.

Фермент, включенный в обращенные мицеллы, сохраняет свою активность при комнатной температуре в течение длительного времени, в отличие от белка в вод-

**Зависимость активности СОД ($E_{50}$, мкМ) в системах обращенных мицелл ДДС, ЦТАБ, АОТ от способа солюбилизации (фермент добавлялся к мицеллярной системе в виде водного раствора (I), мицеллярного раствора с $R=6,7$ (II) и $R=20$ (III))**

| ПАВ | $R$ | I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| 0,05 М ЦТАБ | 6,7 | 2±0,4 | 2±0,5 | 0,28±0,05 |
| | 20 | 38±10 | 0,8±0,15 | 8,5±1 |
| 0,15 М ЦТАБ | 6,7 | 0,7±0,1 | – | – |
| | 20 | 4,5±0,9 | – | – |
| 0,05 М ДДС | 13,3 | 0,95±0,25 | (10,9±2) * | 12,2±2 |
| | 26,7 | 0,18±0,05 | (1,7±0,3) * | 6,4±1 |
| 0,2 М ДДС | 13,3 | 0,38±0,07 | – | – |
| | 26,7 | 0,075±0,015 | – | – |
| 0,05 М АОТ | 6,7 | 0,73±0,15 | – | – |
| | 20 | 7±1 | – | – |
| 0,2 М АОТ | 6,7 | 2,8±0,5 | – | – |
| | 20 | 60±10 | – | – |

* $R=13,3$.

ном растворе: в буфере при комнатной температуре активность фермента падает вдвое примерно за 24 часа, в то время как в мицеллах ДДС в течение 8 дней она остается практически неизменной.

Сильное понижение активности СОД при ее солюбилизации в системах обращенных мицелл обусловлено действием следующих факторов: инактивирующим действием контакта фермента с органическим растворителем в процессе его включения в обращенную мицеллу и влиянием мицеллярного микроокружения на конформацию солюбилизированной СОД. Действием первого фактора объясняется наблюдаемая зависимость активности фермента от условий и способа его солюбилизации. Известно, что контакт с органическими растворителями оказывает сильное денатурирующее действие на большинство ферментов [4], и, в частности, на СОД.

Увеличение скорости включения солюбилизированного белка в мицеллярные структуры приводит к уменьшению времени его контакта с растворителем, а следовательно, и к уменьшению ингибирующего действия последнего. Именно этим обстоятельством можно объяснить влияние способа солюбилизации белка на его активность и зависимость от содержания воды и концентрации ПАВ активности СОД при первом способе ее включения. Зависимость свойств фермента от содержания воды в мицеллярных системах ДДС и ЦТАБ при втором способе солюбилизации позволяет сделать вывод о том, что мицеллярное микроокружение оказывает заметное влияние на структуру фермента. Имеющиеся данные не позволяют дифференцировать вклад каждого из перечисленных факторов в инактивирующее действие солюбилизации фермента системами обращенных мицелл.

## Список литературы


1. *Левашев А. В.* // Биотехнология. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1987. № 4. С. 112–158.
2. *Давыдов Р. М., Беловолова Л. В., Генкин М. В.* // Молекуляр. биология. 1985. Т. 19. № 5. С. 1338.
3. *Beauchamp C., Fridovich I.* // Analytical Biochemistry. 1971. V. 44. № 1. P. 276.
4. *Кабанов А. В., Наметкин С. Н., Матвеева Е. Г. и др.* // Молекуляр. биология. 1988. Т. 22. № 2. С. 473.



Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва



Поступила в редакцию
5.VII.1990

## СОДЕРЖАНИЕ

*Боковой В. А., Морозов Ю. В., Бажулина Н. П., Чехов В. О.* Электронное строение и спектроскопические свойства 4-тиоурацила и 6-тиогуанина . . . . 865
*Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н.* Термохимия газообразных фторидов хрома и их отрицательных ионов . . . . . 884

### Химическая термодинамика и термохимия

*Краснопёрова А. П., Керн А. П.* Термохимия растворов перхлората натрия в водных смесях этиленгликоля и диэтиленгликоля . . . . . 900
*Зайцев А. Л., Ноговицын Е. А., Зайчиков А. М., Железняк Н. И., Крестов Г. А.* Об избыточных термодинамических функциях в системе вода – гексаметилфосфортриамид . . . . . 906
*Васильева И. А., Рогацкий А. Л., Томберг С. Э.* О термодинамических свойствах цирконатов кальция в модели с кулоновским взаимодействием точечных дефектов . . . . . 914
*Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д.* Определение энтальпий образования ионов $CoO_2^-$ и $NiO_2^-$ методом ионно-молекулярных равновесий . . . . . 919
*Болталина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н., Чепурных В. Н.* Энтальпия образования аниона $TiF_5^-$ в газовой фазе . . . . . 928

### Химическая кинетика и катализ

*Кондрашева В. С., Ненадова Г. А., Палишкина Н. В., Саввин Н. И., Ягодовский В. Д.* Кинетика восстановления серебряных центров в бромиде серебра . . . . . 934

### Физическая химия растворов

*Герасимов А. А., Герасимчук Л. И.* Ориентационное упорядочение бинарных мезоморфных систем . . . . . 941
*Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* Процессы ассоциации в системе бромид тетра-*н*-бутиламмония – бензол . . . . . 948
*Шишкин А. В.* Функция стабильности многокомпонентного ассоциированного раствора. Расчет для системы Ge – Te . . . . . 954

### Строение вещества и квантовая химия

*Гольдштейн И. П., Хамаганова Л. Д., Федотов А. Н., Домнина Е. С.* Электронодонорная способность и кватернизация соединений ряда азолов . . . . 959
*Антина Е. В., Черкышев Д. В., Вьюгин А. И., Кулинич В. П., Баранников В. П., Крестов Г. А.* Особенности сольватации тетрафенилтетрабензопорфина и его металлоаналогов . . . . . 964
*Брезгунов А. Ю., Воробьева Г. А., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С.* Парамагнетизм и структура углей. Исследование методами ЭПР 2-мм диапазона и электронного спинового эха . . . . . 969
*Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Малиновская Т. В.* Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. I. Методика оценивания . . . . . 979
*Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Чертков А. А., Малиновская Т. В.* Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. II. Вычислительный эксперимент . . . . . 984
*Вайман Г. Е., Местечкин М. М.* Появление первой нелинейной восприимчивости в π-электронных системах под влиянием заместителей . . . . . 990

### Физическая химия поверхностных явлений

*Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Амелин А. Н., Загородний А. А.* Межмолекулярные взаимодействия в системе тирозин – анионит АВ-17 . . . . . 996

*Абрамзон А. А., Григорьев С. Н., Макагонова Н. Н.* Поверхностное натяжение бинарных смесей органических жидкостей . . . . . 1001
*Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* Фронтальная неравновесная динамика ионного обмена при учете лимитирующего влияния продольного квазидиффузионного массопереноса . . . . . 1008
*Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Каргман В. Б., Копылова В. Д., Юрченко Н. И., Фролова Е. Н.* Влияние предварительной обработки на комплексообразующую способность и структуру амфолита АНКБ-50, содержащего ионы $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ . . . . . 1023
*Султанов М. Ю., Альтшель И. С.* Исследование окисления CO на оксиде меди методом электропроводности . . . . . 1028
*Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н.* Моделирование адсорбции бинарных растворов Ar – Kr в узких порах графита . . . . . 1034

## Фотохимия и магнетохимия

*Джабиев Т. С., Усков А. М.* Фотокаталитическое восстановление диоксида углерода в суспензиях полупроводниковых материалов . . . . . 1039

## Биофизическая химия

*Козлов А. Г., Кузнецов И. А.* Вторичная структура полирибогуаниловой кислоты в изоионных растворах: кислотно-основные свойства и спектры кругового дихроизма . . . . . 1047
*Надточенко В. А., Рубцов И. В.* Кинетика рекомбинации радикалов феофитина *a* и аскорбата в суспензии липосом . . . . . 1057

## Краткие сообщения

*Виноградский А. Г., Москалев П. Н., Сидоров А. Н.* Спектральное исследование свойств катионных солей дифталоцианинового комплекса гафния 1064
*Рыскалиева А. К., Абрамова Г. В., Нурахметов Н. Н., Еркасов Р. Ш.* Термохимия N,N′-ацетилметилкарбамида и N.N-диметилбензамида . . . . . 1068
*Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Храмцова Л. А.* Электрохимическое исследование кислородной нестехиометрии соединений в системе Sr – Cu – O . . . . 1070
*Илатовский Б. А., Комиссаров Г. Г.* Светонасыщение в реакции восстановления кислорода на поверхности фотокатода с тонкой пленкой фталоцианина цинка . . . . . 1075
*Чертихин Г. В., Серебренников Л. В., Шевельков В. Ф.* ИК- и КР-спектры изомеров $Al_2O_2$ в матрицах из аргона . . . . . 1078
*Агеев Е. П., Смирнов В. С.* Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Водные системы . . . 1081
*Агеев Е. П., Смирнов В. С.* Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Неводные системы 1085
*Агеев Е. П., Смирнов В. С.* Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Экспериментальное исследование механизма . . . . . 1090
*Колпаков А. В.* Механизм электризации жидкости при дроблении . . . . . 1095
*Аранович Г. Л.* Анализ строения адсорбционных растворов неэлектролитов на основе разложения термодинамических функций в ряд по избыточной плотности . . . . . 1097
*Ким С. М., Агашкин О. В.* Конформационный состав изотопомеров N-метил ($D_0$,$D_1$,$D_2$,$D_3$)-аминов . . . . . 1100
*Нижегородов Н. И., Зволинский В. П.* Влияние структурных факторов на параметры флуоресценции и константу интеркомбинационной конверсии в молекулах с бифенильной основой . . . . . 1103
*Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н.* О влиянии радиуса пор на электропроводность воды, адсорбированной пористыми стеклами . . . . . 1106
*Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.* Кинетические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. I Локальная структура фазовых диаграмм в окрестности критических точек в случае однократного вырождения матрицы устойчивости . . . . . 1109

*Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.* Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. II. Локальная структура фазовых диаграмм в окрестности критических точек в случае полного вырождения матрицы устойчивости . . . . . 1115
*Резницкий Л. А.* Вычисление энтальпии образования новых оксидных сверхпроводников . . . . . 1119
*Товбин Ю. К., Вотяков Е. В.* К расчету проницаемости неоднородных мембран 1120
*Степанов А. Г., Зудин В. Н., Лихолобов В. А.* Исследование ацильной природы комплекса $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ в растворе с использованием гетероядерного $^{13}C-\{^1H\}$ эффекта Оверхаузера . . . . . 1123
*Шевелева И. В., Зрянина Н. В., Войт А. В.* Адсорбция фенолов из водных растворов на поляризованных углеродных волокнах . . . . . 1127
*Селеменев В. Ф., Чиканов В. Н., Ловчиновская Т. А., Киселев Ю. И., Ковалева Т. А.* Изучение сорбции аденозинтрифосфата анионитом АВ-17-2П . . 1131
*Варакин В. Н., Симонов А. П.* УФ-лазерная химия диметилкадмия, адсорбированного на кремнии . . . . . 1137
*Кичапина Т. В., Князева Е. М., Курина Л. Н., Шиляева Л. П., Долинская С. В.* Взаимодействие углеводородов с поверхностью цеолитсодержащего катализатора крекинга . . . . . 1142
*Рязанцева С. В., Давыдов Р. М.* Каталитическая активность супероксиддисмутазы в системах обращенных мицелл . . . . . 1145

*Редакционная коллегия:*

**В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ, В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН, В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ, С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС**

*Главный редактор* **В. М. ГРЯЗНОВ**

*Заместители главного редактора*

**И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН**

*Ответственный секретарь* **В. В. ГРОМОВ**

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

*Зав. редакцией Н. М. Беленкина*

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 24.01.91 Подписано к печати 26.03.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 32,5 тыс. Уч.-изд. л. 27,2 Бум. л, 9 0
Тираж 1275 экз. Зак. 992 Цена 4 р. 0 к.

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99. Шубинский пер., 6