ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
5



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65 Май 1991 Вып. 5

Москва «Наука»

УДК 577.150.3

© 1991 г.

Полторак О. М., Чухрай Е. С., Веселова М. Н.

О ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ

I. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ

Показано, что объединение всех щелочных фосфатаз в один объект КФ 3.1.3.1 является значительным упрощением реального положения дел. В действительности речь идет о существенно отличающихся белках с различными биохимическими и каталитическими функциями, объединенными лишь одной общей особенностью – способностью образовывать фосфосериновые производные, расположенные в активных центрах вблизи кислотно-основных групп. Это приводит к появлению у всех этих белков фосфатазной активности при щелочных значениях pH. Установлено, что белки, объединенные в один объект КФ 3.1.3.1, обладают различными функциями: фосфатазной, трансферазной, транспортной и рецепторной.

Щелочная фосфатаза (КФ 3.1.3.1) – один из широко изучаемых ферментов. Тем не менее в этом смысле нельзя говорить о каком-либо одном объекте и нет ясности в ряде ключевых вопросов. Во-первых, оптимум pH большого числа ферментов, зарегистрированных под номером КФ 3.1.3.1, лежит в пределах 9,0–10,5 и никогда не реализуется в физиологических условиях функционирования живой клетки. Во-вторых, щелочные фосфатазы из различных источников имеют множество олигомерных форм и склонны к ассоциации в изолированном состоянии. В-третьих, щелочные фосфатазы широко распространены во всей живой природе и встречаются во всех клетках от бактерий до высших организмов как в виде мембранных, так и в виде растворимых форм. В-четвертых, в отличие от других специфических и неспецифических гидролаз и трансфераз, щелочная фосфатаза имеет практически неограниченный набор эффекторов – активаторов: спиртов, тиолов, ионов металлов и пр.

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

Множество причин указывает на то, что в действительности речь идет не об одном ферменте, а мы имеем дело с разными в своей функциональной основе белками, объединенными общим свойством — способностью осуществлять неспецифический гидролиз моноэфиров ортофосфорной кислоты $R-O-PO_3^{2-}$ при щелочных значениях pH. Продуктами реакции оказываются спирты (R—OH) и неорганический фосфат (P_i), если вода играет роль акцептора фосфорильной группы, или новый моноэфир ортофосфорной кислоты ($R'-O-PO_3^{2-}$), если роль акцептора фосфорильной группы играет другой спирт (R′—OH). Основная схема реакции имеет вид [1]

$$E\cdot H_2O + R-O-PO_3H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(I)}{E\cdot H_2O\cdot R-O-PO_3H_2} \xrightarrow{k_2} \underset{(II)}{E-O-PO_3H_2} + R-OH \quad (1)$$

$$E-O-PO_3H_2 \xrightarrow{k_4,\ R'-OH} \underset{(IV)}{E + R'-O-PO_3H_2}$$

$$E-O-PO_3H_2 \xrightarrow{k_3,\ H_2O} \underset{(III)}{E + H_2PO_4^-}$$

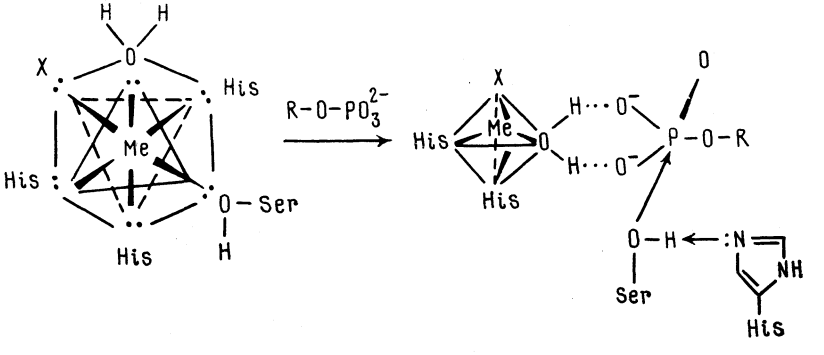
Начальная скорость реакции в стационарном приближении может быть представлена в форме уравнения Михаэлиса — Ментен с эффективными константами

$$k_{кат} = \frac{k_2}{1+k_2/(k_3+k_4)}, \qquad K_M = \frac{(k_{-1}+k_2)/k_1}{1+k_2/(k_3+k_4)}, \qquad (2)$$

где для упрощения записи концентрации акцепторов R′—OH или H_2O включены в константы k_4 и k_3 соответственно.

Активными группами щелочных фосфатаз являются имидазол и серин, способный фосфорилироваться. При значениях pH=6÷7 лимитирующей является стадия дефосфорилирования фосфофермента, а при высоких pH (pH>8) — лимитирует фосфорилирование серина активного центра, так как в этих условиях он оказывается неустойчивым. Молекула воды, координированная с ионом цинка $H_2O\ldots Zn^{2+}$ ($pK_a \simeq 9{,}5$), ответственна за связывание субстрата [2].

Важную роль в функционировании активного центра щелочной фосфатазы играют конформационные изменения активного центра и всей глобулы фермента



Нековалентное присоединение субстрата на первой стадии процесса (1)

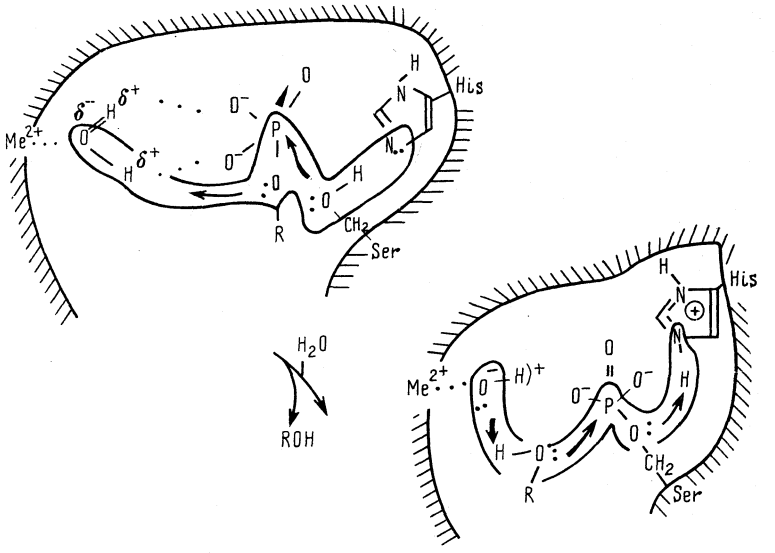
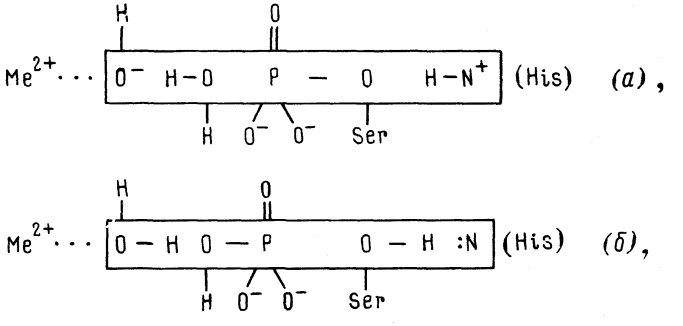


Рис. 1. Предположительный механизм фосфорилирования активного центра щелочной фосфатазы (стадия II механизма (1))

приводит к перестройке октаэдрической координационной сферы катиона исходного фермента до тетраэдрической конфигурации в фермент-субстратном комплексе [3]. При переходе от октаэдрической к тетраэдрической конфигурации освобождаются остатки His и Ser, входившие в число лигандов металла в «свободном» активном центре фермента. В результате этого становится возможным взаимодействие с молекулой субстрата и фосфорилирование фермента, т. е. протекание стадии II схемы (1).

Ион металла, координирующий молекулу воды, удерживает субстрат в оптимальном положении и нейтрализует заряд аниона, облегчая нуклеофильную атаку на фосфор активированным серином. Замена октаэдрической конфигурации координационной сферы металла на тетраэдрическую способствует усилению этих свойств. Цепь перераспределения связей (ЦПС) [4] для стадии II показана на рис. 1, а для стадии III она выглядит следующим образом:



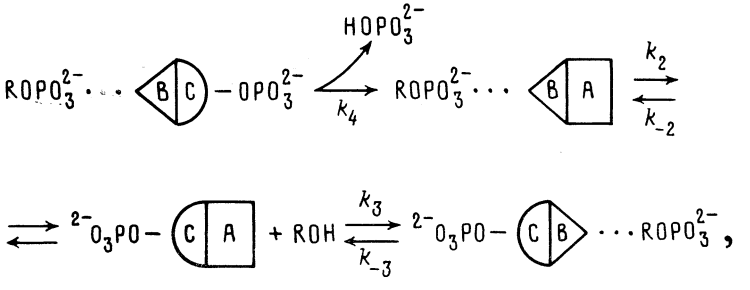
где *а* и *б* — начальное и конечное состояния ЦПС (III). На второй стадии в качестве акцептора фосфорильной группы служит либо H_2O, когда осуществляется гидролиз, либо молекула спирта R′—OH при реакции трансфосфорилирования.

После завершения стадии III и перестройки координационной сферы металла ослабляется связь фосфатного аниона, находящегося во внешней координационной сфере, что способствует более легкому его удалению.

Таким образом, на начальном и конечном этапе дефосфорилирования субстрата происходит конформационная перестройка активного центра фермента. В работе [5] методом ЯМР показано, что субстрат и конкурентный ингибитор 2-окси-5-нитробензилфосфонат связываются обратимо с остатком аргинина в активном центре щелочной фосфатазы с последующим взаимодействием с одним координационным местом Zn(II), замещая молекулу воды. Ингибиторы далее не претерпевают изменений, тогда как субстраты образуют фосфорилированную щелочную фосфатазу в результате атаки остатка серина.

Эта особенность фосфатазной реакции объясняет отсутствие узкой субстратной специфичности у щелочной фосфатазы. Конформационные изменения протекают значительно медленнее сопряженных с ними отдельных стадий II и III (IV) химической реакции.

Усложнение протекания реакции гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты при щелочных значениях pH происходит не только в результате конформационных перестроек активного центра, обусловленных присоединением субстрата, но и в результате конформационных перестроек ферментного ассоциата — его четвертичной структуры. Наиболее изученной в этом отношении является щелочная фосфатаза из Escherichia coli. Активной формой этого фермента является димер. В начале семидесятых годов группа авторов [6—8] выдвинула концепцию поочередной работы каждой из субъединиц в димере щефосфатазы E.coli. Это позволило объяснить сохранение механэлисовского характера кинетики реакции, характерной для работы назависимых активных центров с наличием сильного кооперативного взаимодействия обеих глобул. Предложенный механизм получил название механизма «пинг-понг». Поочередное фосфорилирование субъединиц фермента на стадии адсорбции субстрата в субъединице B и дефосфорилирования субъединицы C схематически можно представить следующим образом:



где A, B и C — различные конформационные состояния идентичных по химическому составу субъединиц димера фосфатазы.

Образование тетрамерной четвертичной структуры приводит к повышению удельной активности. В работе [6] показано, что результаты, полученные на ферменте из E.coli, одинаковы для реакции, проводимой in vivo и in vitro. Этого результата для щелочной фосфатазы можно было ожидать, поскольку известно, что в E. coli этот фермент находится в растворенном состоянии в периплазме. В наших работах [9—14] подробно изучен вопрос об ассоциации щелочных фосфатаз и влиянии ионов магния на этот про-

Таблица 1

pH	$K_i \cdot 10^7$, М	$[E]_0^* \cdot 10^6$, М	$[E]_0^{**} \cdot 10^6$, М
8,00	0,8	3,8	2,0
8,25	1,0	3,7	2,6
8,50	10,0	3,7	2,8
9,00	20,0	3,7	3,3
9,25	30,0	3,85	3,3
9,60	30,0	3,85	3,3

Таблица 2

Влияние ионов магния на величины K_M и $V_{макс}$ для щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка в *трис*-HCl-буфере, pH-8,6 (начальная концентрация фермента $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ М)

$[Mg^{2+}]_0 \cdot 10^3$, М	$V_{макс}$, мкМ/мин	$K_M \cdot 10^4$, М	$V_{макс}/K_M$, мин$^{-1}$
0	3,7	0,92	0,04
3,33	17,8	0,98	0,18
6,66	17,0	0,98	0,17
10,0	27,7	0,97	0,28
13,33	33,0	1,31	0,24
16,66	28,5	1,33	0,25
26,60	28,53	1,04	0,27
33,33	33,33	0,98	0,34
39,96	30,00	0,74	0,40
53,32	28,5	0,79	0,36
	$V'_\infty = 30{,}0$	$K_M = 1 \pm 0{,}18$	$0{,}28 \pm 0{,}07$
66,7	41,0	0,92	0,45
83,29	47,6	1,16	0,41
99,99	48,0	2,32	0,21
133,2	55,5	1,49	0,37
149,85	58,8	1,85	0,32
	$V''_\infty = 71$	$K_M = 1{,}55 \pm 0{,}50$	$0{,}35 \pm 0{,}08$

цесс. На очищенном ферменте из кишечника цыпленка [9] показано, что образование тетрамеров сопровождается повышением активности. Для заключения о механизме фосфатазной реакции необходимо было оценить доступность активных центров в различных ассоциатах. Титрование активных центров *о*-ванадатом натрия [9, 15, 16] показало, что экспериментальные данные по зависимости активности от концентрации ингибитора могут быть описаны уравнением

$$[I]_0 \frac{v_\infty - v_0}{v - v_0} = [E]_0 + \frac{1 + K_s^{-1}[S]_0}{K_i^{-1}(1 + K_{is}^{-1}[S]_0)} \frac{v_\infty - v_0}{v_\infty - v}, \qquad (3)$$

где $[I]_0$ — начальная концентрация ингибитора; $[E]_0$ — начальная концентрация фермента; $[S]_0$ — начальная концентрация субстрата; v_0, v, v_∞ — соответственно начальная, текущая и предельная скорости реакции при $[I]_0 \to \infty$; K_i, K_{is} и K_s — соответствующие константы равновесия.

В таблице 1 представлены зависимости от pH константы ингибирования K_i щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка *о*-ванадатом натрия, а также эффективной величины концентрации активных центров для ста-

билизированных бутанолом димеров $[E]_0^*$ и свободного фермента $[E]_0^{**}$, способного к ассоциации в тетрамеры. Это позволяет оценить значение pK~8,5. Данные табл. 1 показывают, что для стабилизированной бутанолом димерной формы щелочной фосфатазы число активных центров, оттитровываемых *о*-ванадатом при разных значениях pH, остается постоянным, тогда как для свободного от бутанола фермента из этого же источника наблюдается уменьшение числа оттитровываемых центров с уменьшением pH. Значение pK≈9, что соответствует pK комплекса $Me^{2+}...H_2O$ и подтверждает данные работы [2] об участии иона металла в формировании тетрамера.

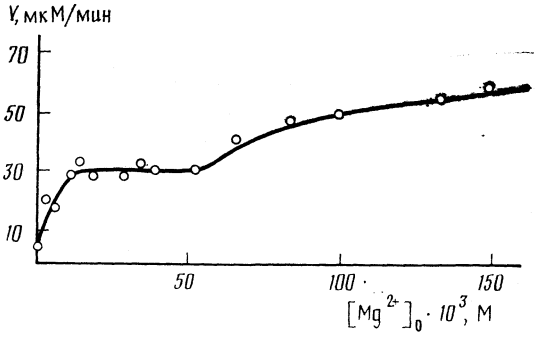


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости реакции дефосфорилирования *n*-нитрофенилфосфата щелочной фосфатазой из кишечника цыпленка ($2{,}5 \cdot 10^{-7}$ М) в *трис*-HCl-буфере (0,05 М) при pH=8,6 от концентрации магния

Данные табл. 2 приводят к выводу, что ионы магния являются активаторами фосфатазной реакции. Константа Михаэлиса K_M не зависит от начальной концентрации ионов магния, тогда как максимальная скорость реакции и связанная с ней константа скорости образования фермент-субстратного комплекса v/K_M увеличиваются с ростом концентрации магния. Эта зависимость достаточно сложна (рис. 2). При концентрации магния выше $1 \cdot 10^{-2}$ М достигается первое значение предельной максимальной скорости v_∞'=30 мкМ/мин, что соответствует процессу присоединения магния к димеру

$$E_2 + 2Mg^{2+} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} E_2Mg_2^{2+}, \qquad (4)$$

где $K_a=1 \cdot 10^{-4}$ М. В отсутствие ионов магния достигается минимальное значение $k_1[E]_0=0{,}04$ мин$^{-1}$.

При концентрации ионов магния больше $4 \cdot 10^{-2}$ М происходит активация димеров $E_2Mg_2^{2+}$ в результате образования тетрамеров

$$2E_2Mg_2^{2+} + nMg^{2+} \rightleftharpoons E_4Mg_{4n}^{2+}, \qquad (5)$$

где n — число ионов Mg^{2+}, участвующих в процессе димеризации. Кинетический анализ показал, что n≈0,7, т. е. в связывании димеров скорее всего принимает участие 1 ион магния. Линейной экстраполяцией в координатах $1/[Mg^{2+}]_0$ от $1/(v-v_\infty')$ была определена величина v_∞'', которая оказалась равной 71 мкМ/мин. Это примерно вдвое больше v_∞'=30 мкМ/мин.

Таким образом, в образовании тетрамеров принимает участие ион магния, а активность тетрамеров в два раза больше активности димеров. Отсюда следует, что для щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка в

димерных единицах фермента катализ осуществляет каждая глобула попеременно (по механизму «пинг-понг»), но в тетрамерных ассоциатах сильная отрицательная кооперативность исчезает и активность проявляют одновременно все активные центры. Следовательно значительная отрицательная кооперативность в димере не является абсолютно необходимым для катализа свойством фермента, а она необходима лишь для выполнения биологических функций этого белка в клетках.

Приведенные данные показывают, что в механизме действия растворимой щелочной фосфатазы из E.coli и из кишечника цыпленка конформационные изменения белка играют существенную роль в двух случаях: на стадии присоединения субстрата и отщепления продукта — фосфата, и на стадии кооперативного взаимодействия субъединиц в димере.

Подчеркнем, что указанные конформационные изменения характерны для растворимой щелочной фосфатазы из E.coli или растворенной формы мембранной щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка. Для щелочной фосфатазы мембран коры головного мозга, обонятельного и дыхательного эпителия мы наблюдали еще один тип конформационного влияния — это конформационные изменения, возникающие в мембранной щелочной фосфатазе под влиянием перестройки рецепторного участка мембраны под действием эффектора на соседний белок, сопряженный со щелочной фосфатазой.

Одним из основных выводов из изложенного является утверждение, что все три типа конформационных изменений, индуцированные факторами внешней среды, являются характерной особенностью щелочных фосфатаз из различных источников.

До тех пор, пока конформационные изменения в области активного центра щелочной фосфатазы остаются лимитирующими в фосфатазной реакции, кинетические параметры уравнения Михаэлиса для разных субстратов окажутся одинаковыми. Это показано в работе [17] для щелочной фосфатазы из E. coli при использовании в качестве субстратов *n*-нитрофенилфосфата, 3′-АМФ, 5′-АМФ, АТФ, УДФ, β-глицерофосфата, 5′-УМФ, глюкозо-6-фосфата и глюкозо-1-фосфата. При этом величина $K_м$ изменялась в пределах от 0,7 до $3 \cdot 10^{-3}$ М, а относительная активность от 0,8 до 1,0. С другой стороны, для фосфатазы животного происхождения (асцитная гепатома крыс) в работе [17] наблюдали заметные изменения параметров Михаэлиса для различных субстратов. Например, для *n*-нитрофенилфосфата как субстрата фосфатазной реакции $K_м = 3 \cdot 10^{-4}$ М, для β-глицерофосфата — $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ М. Из сказанного выше очевидно, что различия для этих двух белков следует искать не в организации активного центра, а в регуляторных механизмах на уровне четвертичной структуры или надмолекулярной организации in vivo (растворимый или мембранный белок).

Большая часть щелочных фосфатаз — это белки, обладающие четвертичной структурой. Имеющиеся данные по этому поводу можно суммировать следующим образом. Большая часть клеточных фосфатаз обладают способностью образовывать ассоциаты различного типа в растворах по механизмам

$$2E_1 \rightleftarrows E_2, \qquad (6)$$

$$2E_2 \rightleftarrows E_4, \qquad (7)$$

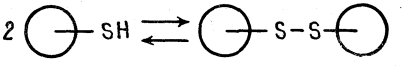
Наличие эффекторов во внешней среде влияет на константы равновесия процессов (6) и (7). Поэтому результаты разных авторов могут не совпадать. Наиболее простыми свойствами обладает активная и регулируемая по механизму «пинг-понг» димерная структура растворимой формы щелоч-

ной фосфатазы из E.coli. Тем не менее для нее в литературе приводятся противоречивые данные. Согласно [18], димер имеет молекулярную массу 160 000, согласно [19, 20] – 86 000 и 75 000–100 000 дальтон согласно [21, 22]. Для димера щелочной фосфатазы из Neurospora crassa получено значение 154 000 [23], а для фермента из Bacillus subtilis – 75 500 [24].

Еще более неопределенные данные о четвертичной структуре щелочных фосфатаз из тканей животных. Например, димер щелочной фосфатазы из почек быка имеет молекулярную массу 78 000 [25], мембранная форма щелочной фосфатазы из асцитной гепатомы – 140 000 [26] и 142 000 [27]; из почек крысы 100 000 [28], из куриного желтка – 148 000, печени курицы – 150 000, плазмы крови курицы – 150 000 [28]; из слизистой кишечника курицы – 240 000 [28], слизистой кишечника крысы – 220 000 [29], кишечника теленка – 160 000 [30], цыпленка – 140 000 [31]; из мозга быка выделена щелочная фосфатаза с молекулярной массой 190 000 [32], а из молока коровы – 160 000–170 000 [32] неизвестного олигомерного состава.

Приведенные данные не являются суммой ошибок опыта. Они скорее иллюстрируют множественность молекулярных форм щелочной фосфатазы бактериального и животного происхождения и их широкое распространение как в цитоплазме, так и мембранных образованиях клетки.

Наиболее распространенная активная форма – димер. В растворах димер ассоциирует с образованием активного тетрамера. Вопрос об активности мономерных субъединиц решается для каждой формы щелочной фосфатазы отдельно. Для некоторых форм животного происхождения показано наличие дисульфидных связей при возникновении активного димера [26, 27]. Это характерно, например, для мембранной формы щелочной фосфатазы асцитной гепатомы крыс [26]



Этот димерный белок располагается в липидном слое плазменной мембраны, что препятствует расщеплению дисульфидной связи и окислению SH-групп. Такой вид связи субъединиц в димере возможен и для других мембранных форм фосфатазы. Дисульфидная связь закрепляет структуру, но не препятствует конформационному взаимодействию субъединиц. В работах [33, 34] утверждается, что димерная структура необходима для проявления фосфатазной активности. Однако это, вероятно, не так. Для ряда случаев обнаружена каталитическая активность отдельных глобул фермента [10, 13, 35].

Щелочные фосфатазы в соответствии со своим названием обладают pH-оптимумом активности (табл. 3) в реакции гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты в биологически нехарактерной щелочной области. Однако здесь можно усмотреть некоторую закономерность. Относительно хорошо изученной щелочной фосфатазы из E.coli известно, что ее оптимум pH-активности гораздо ближе к физиологическим условиям ($pH_{опт}$=8,0) [21, 22] в отличие от $pH_{опт}$ для щелочных фосфатаз животного происхождения и особенно мембранных форм этого фермента.

Все щелочные фосфатазы являются металлоферментами [41]. Методом ЯМР показано, что димер щелочной фосфатазы E. coli имеет 7 металлосвязывающих центров [42]. Активные центры, расположенные на расстоянии 32 Å друг от друга, содержат по 2 центра связывания металла:

Таблица 3

Значения pH-оптимумов щелочных фосфатаз из различных источников

Источник	$pH_{опт}$	Литература
Escherichia coli	8,0	[21, 22]
Candida albicans	8,8–9,2	[4, 36]
Aspergillus nidulans	8,0	[37]
Bacillus subtilis	10,0	[24]
Почки свиньи	9,5	[25]
Почки быка	10,0	[38]
Мембраны асцитной гепатомы крыс	10,0	[26]
Асцитная гепатома крыс	11,2	[27]
Печень крыс	10,4	[39]
Желток куриного яйца	10,0	[28]
Печень курицы	10,0	[28]
Плазма крови курицы	10,0	[28]
Слизистая кишечника курицы	10,0	[28]
Слизистая кишечника крысы	10,5	[29]
Молоко коровы	10,0	[32]
Мозг быка	10,2	[40]
Слизистая кишечника цыпленка	9,3	[31]

A(Zn^{2+}) и B(Mg^{2+}). Центр с (Zn^{2+}) расположен на некотором расстоянии от активного центра. Кроме того, обнаружен седьмой центр F, положение которого не определено.

Эти данные хорошо согласуются с кинетическими исследованиями [43]. Щелочная фосфатаза животного происхождения содержит по 2 атома цинка на каждую субъединицу [26]. Для нее методом ЯМР показано, что каждый мономер содержит 3 металлосвязывающих центра, расположенных близко друг от друга [44]. Два центра, обозначенные как A и B, связаны с Zn^{2+}, а один — C — с Mg^{2+}. Лишенный ионов металлов фермент теряет активность, которая полностью восстанавливается после занятия центров A и B ионами цинка [45]. В работе [46] сделано предположение, что ионы цинка повышают активность фермента, вызывая конформационные изменения на уровне активного центра щелочной фосфатазы. Ион металла формирует вокруг себя координационную сферу с участием аминокислотных остатков.

Для фермента из кишечника теленка показано [47], что каждая субъединица содержит по два иона цинка, которые связываются с гистидином. Этот фермент подвергали обратимой инактивации с помощью ЭДТА. При этом инактивированный фермент содержит по одному атому цинка на субъединицу, тогда как реактивированный — по два иона Zn^{2+}.

Отметим, что для проявления оптимальной активности щелочной фосфатазы из кишечника теленка необходимы оба катиона Zn^{2+}. Один из них связан более прочно и не удаляется хелатирующими агентами (скорее всего, это катион активного центра, защищенный октаэдрической координационной сферой), а второй связан слабее, но он важен для формирования активной структуры. Этот ион легко удаляется хелатирующими агентами. Для фермента из E.coli показано, что формирование тетрамеров из димеров требует 16 ионов металла на тетрамер [48].

Механизм активации щелочной фосфатазы ионами Mg^{2+} не вполне ясен, но есть данные [49], позволяющие считать, что ионы магния облег-

чают доступ субстрата в активный центр и регулируют организацию четвертичной структуры фермента. Изучение роли ионов магния в каталитическом процессе щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка показало, что фермент, выделенный без Mg^{2+}, имеет максимальную скорость реакции, которая составляет 12 и 5% от активности димерной и тетрамерной формы соответственно.

В работе [10] показано, что при 20° С реакция

$$E + Mg^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} EMg \qquad (8)$$

протекает медленно и тормозится субстратом, $K=1\cdot10^{-4}$ М. Если сравнить константу скорости первого порядка k_{-1} — распад комплекса EMg, которая равна $5{,}7\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ с каталитической константой гидролиза *п*-нитрофенилфосфата ($k_{кат}=157$ $с^{-1}$), то очевидно, что процесс диссоциации активной формы фермента по механизму (8) равно как и образование активного комплекса в присутствии магния медленнее каталитического расщепления фосфорных эфиров. Как указано выше, связывание иона металла сопровождается конформационными изменениями, вызванными формированием координационной сферы вокруг катиона. Для щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка этот процесс завершается через 2—3 мин и при этом активность значительно повышается. Соответствующие данные приведены на рис. 3.

В работе [50] показано, что на димер щелочной фосфатазы приходятся три пары различных металлосвязывающих центров и для проявления максимальной активности необходимо заполнение двух пар центров цинком и одной пары магнием. Эти активаторы можно удалить хелатирующими агентами, а после диализа заменить на другой двухвалентный ион металла. Однако такая замена чаще всего приводит к потере каталитической активности.

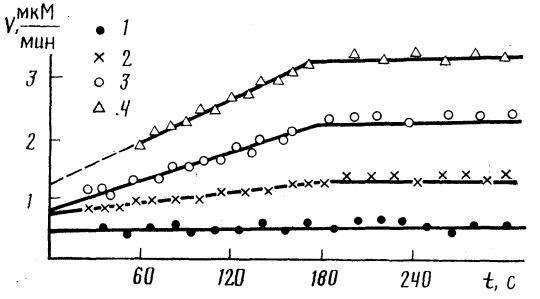


Рис. 3. Кинетика изменения активности щелочной фосфатазы, выделенной в отсутствие ионов магния, при различных начальных концентрациях ионов магния в растворе: *1* – 0; *2* – 0,61; *3* – 1,1 и *4* – $5\cdot10^{-4}$ М

Роль двухвалентных ионов металлов в строении и катализе щелочной фосфатазы рассмотрена в обзоре [51]. На основании изложенного можно сделать следующие заключения о функциях двухвалентных катионов цинка и магния в белках, объединенных общим названием — щелочные фосфатазы КФ 3.1.3.1. Во-первых, в активном центре ионы металлов ответственны за связывание субстрата. Во-вторых, ионы цинка принимают участие в гидролизе фосфоэфирной связи по механизму обобщенного катализа. В-третьих, ионы металла индуцируют конформационную перестройку

Таблица 4

Константы конкурентного ингибирования щелочных фосфатаз из различных источников фосфат-анионом и его аналогами

Источник	Ингибитор	K_i, М	Литература
E. coli	*о*-фосфат	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	[53]
E. coli	арсенат	$6 \cdot 10^{-6}$	[36]
E. coli	ванадат	$(1-1{,}6) \cdot 10^{-6}$	[36, 53]
E. coli	теллурит	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	[36]
Печень человека	*о*-фосфат	$(4-9) \cdot 10^{-5}$	[54]
Печень человека	ванадат	$(6-9) \cdot 10^{-7}$	[54]
Кишечник человека	ванадат	$5 \cdot 10^{-7}$	[54]
Почки человека	ванадат	$6 \cdot 10^{-7}$	[54]
Почки человека	арсенат	$3{,}38 \cdot 10^{-5}$	[54]
Хрящ крысы	фосфат	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	[55, 56]
Хрящ крысы	борат	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$	[55, 56]
Хрящ крысы	*м*-ванадат	$8{,}5 \cdot 10^{-6}$	[55, 56]

активного центра. В-четвертых, с помощью ионов металлов образуются аллостерические центры связывания вне активного центра белка. В-пятых, ионы металла играют важную роль в формировании четвертичной структуры.

Ионы некоторых металлов, таких как бериллия, являются сильными конкурентными ингибиторами с $K=4{,}5 \cdot 10^{-7}$ М для фосфатазы из печени человека и $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ М для фосфатазы из плаценты [52].

Остановимся теперь на эффекторах ингибиторного действия реакции гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты, продуктами которой являются спирт (R—OH) и фосфат, поэтому можно ожидать, что их избыточные концентрации могут ингибировать фосфатазную активность по конкурентному механизму.

Данные табл. 4 показывают, что щелочные фосфатазы из различных источников ингибируются *о*-фосфатом и его аналогами, но константы ингибирования растворимой щелочной фосфатазы из E.coli существенно отличаются от соответствующих величин для щелочных фосфатаз животного происхождения. В ряде работ [36, 53—56] (см. табл. 1) отмечена pH-зависимость соответствующих констант ингибирования [54, 57]. В целом данные табл. 4 показывают, что арсенат и ванадат — конкурентные ингибиторы имеют бóльшее сродство к ферменту, чем продукт реакции — фосфат. Это иногда связывают с тем, что фермент-ингибиторный комплекс напоминает метастабильный комплекс второго интермедиата в схеме (1) — E—OPO_3^{2-}, возникающего в течение гидролиза фосфатного эфира щелочной фосфатазой.

В работе [58] показано, что фосфат играет важную роль в предохранении фермента от действия комплексующих агентов, удаляющих ион цинка из активного центра. В качестве комплексона использовали ЭГТА (этиленгликоль-О,О′-*бис*-2-аминоэтилтетраацетат). Кинетика инактивации щелочной фосфатазы в присутствии и в отсутствие фосфата позволила определить константы скорости инактивации фермента первого порядка, которые оказывались равными 0,21 и 0,039 мин$^{-1}$ для фермента в отсутствие и в присутствии фосфата соответственно. Это свидетельствует о наличии взаимодействия фосфата с ионом цинка.

Согласно работе [58], инкубирование фермента с *п*-нитрофенилфосфатом в присутствии ЭГТА препятствует полному гидролизу. При этом сте-

Таблица 5

Ингибирование щелочной фосфатазы из различных источников органическими ингибиторами по конкурентному (I), неконкурентному (II) и бесконкурентному (III) механизму

Источник	Ингибитор	K_i, М	Литература
Хрящ человека	левамизол (I)	pH-зависим.	[57]
Хрящ крысы	левамизол (II)	$2{,}92 \cdot 10^{-5}$	[55, 56]
Скелет человека	кофеин (III)	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	[57]
Скелет человека	теофиллин (III)	$(1{,}4–2) \cdot 10^{-7}$	[57]
Хрящ крысы	кофеин (III)	$8{,}39 \cdot 10^{-5}$	[55, 56]
Скелет человека	метилизобутилксантин (III)	$(6–8{,}5) \cdot 10^{-7}$	[57]
Скелет человека	L-гомоаргинин (III)	$(2{,}2–2{,}5) \cdot 10^{-6}$	[57]
Скелет человека	гистамин	$(3{,}8–4{,}3) \cdot 10^{-6}$	[57]
Скелет человека	имидазол	$(4{,}3–4{,}5) \cdot 10^{-6}$	[57]
Плацента человека	L-фенилаланин (II)		[60]
Хрящ человека	L-фенилаланин (II)	$5 \cdot 10^{-8}$	[60]
Хрящ крысы	L-фенилаланин (II)	$4{,}52 \cdot 10^{-3}$	[55, 56]
Плацента человека	L-лейцин (II)	–	[60]

пень субстратного превращения зависит от количества добавленного фермента. С помощью кинетического уравнения

$$\frac{[E]_0}{[A]_0-[A]_f} = \frac{K_a}{v} j_1 + \frac{j_3[A]_0}{K_p} \frac{\ln([A]_0/[A]_f)}{[A]_0-[A]_f} + \frac{j_2}{K_a} - \frac{j_3}{K_p},$$

где $[A]_f$ – предельная концентрация субстрата. Определены j_1, j_2 и j_3 – константы скорости инактивации свободного, фермент-субстратного комплекса и комплекса фермент-продукт, которые оказались равными: $j_1 = 0{,}1838 \pm 0{,}006$, $j_2 = 0{,}00357 \pm 0{,}0022$, $j_3 = 0{,}0047 \pm 0{,}0023$ мин$^{-1}$. Согласно [58] ЭГТА инактивирует только свободный фермент, а комплексы E·S и $E–OPO_3^{2-}$ относительно стабильны. Это и приводит к выводу, что субстрат и продукт через фосфатную группу связаны с ионом цинка и, как показано ранее, стабилизируют его координационную сферу.

Вторым продуктом реакции гидролиза фосфатных эфиров является спирт – R–OH, причем радикал R является неспецифичным для щелочных фосфатаз. В работе [59] изучено влияние различных органических соединений на активность щелочной фосфатазы из слизистой кишечника цыпленка. Показано, что ингибиторами щелочной фосфатазы при концентрациях 10^{-2}–10^{-4} М являются производные имидазола, триазолы и некоторые аминокислоты.

Ингибиторами щелочной фосфатазы являются соединения, обладающие SH-группами. При этом степень ингибирующего действия таких эффекторов щелочной фосфатазы, как меркаптаны, зависит от строения органического радикала: алифатические меркаптаны неэффективны, а эффективность ингибирующего действия ароматических меркаптанов зависит от положения заместителей в бензольном кольце. Например, *п*-тиокрезол ингибирует щелочную фосфатазу при концентрациях $5 \cdot 10^{-7}$ М, а *о*-тиокрезол – при концентрации выше $1 \cdot 10^{-5}$ М. Ингибиторами оказались фосфоновые кислоты и природные эфиры фосфорных кислот.

Влияние на активность щелочной фосфатазы производных фосфоновых кислот – фосфорсодержащих комплексонов, широко используемых в народном хозяйстве, носит сложный характер: при низких концентрациях

($5 \cdot 10^{-8}$—$1 \cdot 10^{-5}$ М) они активируют фермент, а при концентрациях, больших $1 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается сильное ингибирование. В табл. 5 представлены различные органические ингибиторы типа аминокислот, производных ксантина и других производных пурина.

Таким образом, щелочные фосфатазы обладают широким набором активаторов и ингибиторов. При этом, если связывание фосфатной группы и ее аналогов осуществляется в основном по конкурентному механизму, то связывание эффекторов R—OH, R—SH и $R—NH_2$ и их аналогов осуществляется главным образом по неконкурентному и бесконкурентному механизму, вызывая конформационные перестройки в белке. Исключительная конформационная подвижность щелочных фосфатаз на всех уровнях и широкий набор эффективных активаторов и ингибиторов щелочной фосфатазы в различных рецепторных системах живой клетки и вызвало необходимость поставить общий вопрос об их биологической роли как транспортных и рецепторных белков. Для выводов подобного рода необходимо проанализировать свойства фосфатаз как специализированных белков мембранных структур.

Белков, обладающих фосфатазной активностью, много, и они широко распространены *во всех* клетках. Здесь мы ограничимся щелочными фосфатазами высших организмов — хромосомных эукариотов. Первой была изучена щелочная фосфатаза плаценты [61]. Она была клонирована, и для нее установлена аминокислотная последовательность. Белок состоит из 513 аминокислот, а позиция 92 участвует в формировании активного центра. Аминокислотная последовательность определена также для щелочной фосфатазы слизистой кишечника человека [62]. Полипептид состоит из 528 аминокислот и на 86,5% идентичен щелочной фосфатазе из плаценты и 56,6% щелочной фосфатазе из костной и печеночной ткани. Это дало основание предполагать, что плацентарная и кишечная щелочные фосфатазы происходят от общего гена.

У человека синтез щелочных фосфатаз контролируют три гена: один — синтез костной, печеночной и почечной щелочной фосфатазы; второй — кишечной и третий — плацентарной [63].

Гидрофобный С-конец полипептидной цепи щелочных фосфатаз служит для прикрепления молекулы фермента к мембране клетки [64]. Этот гидрофобный конец *одинаков* для всех указанных выше форм щелочных фосфатаз. «Дефект», образующийся при включении молекулы фермента в стенку клетки, восстанавливается за счет жирных кислот фосфатидилинозитола [65]. Молекулы щелочной фосфатазы не располагаются равномерно по поверхности клетки, а, как это показано на примере щелочной фосфатазы плаценты [66], группируются гроздьями с явной периодичностью. Размер и расстояние между этими образованиями почти одинаковы и на мембране клеток плаценты и на раковых клетках. По-видимому, это группирование является следствием пока неизвестной биологической роли щелочной фосфатазы [67]. Как показано методом электронной микроскопии [67], молекулы щелочной фосфатазы из плаценты имеют прямоугольную форму размером 7,5×5,5 нм с продольной бороздкой между двумя субъединицами (рис. 4).

Что касается биохимической роли различных форм щелочных фосфатаз, то в настоящее время стало очевидным, что она не ограничивается моноэфиргидролазной функцией (I), хотя она, вероятно, присуща некоторым простым растворимым формам фермента с pH-оптимумом ~8. Кроме этого следует учитывать еще по крайней мере три функции: фосфопротеинфосфатазную (II) [68], транспортную (III) [69] и рецепторную (IV)

[70]. В этой работе отмечается участие щелочной фосфатазы в регуляции роста клеток. Она взаимодействует с поверхностными рецепторами эпидермального ростового фактора и инсулина.

Функции (III) и (IV), которые получают все более убедительное подтверждение, являются биологически важными и позволяют с другой стороны взглянуть на роль белков, обладающих фосфатазной активностью. Участие щелочных фосфатаз в процессах транспорта и рецепции позволяет понять их следующие особенности.

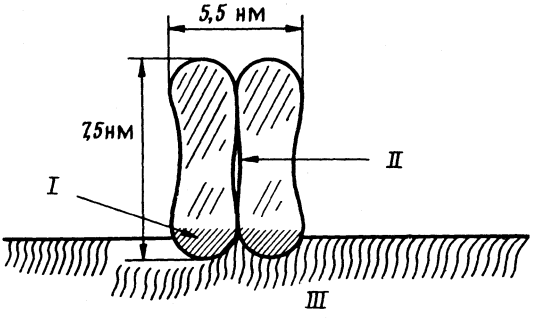


Рис. 4. Схема мембранной организации димера щелочной фосфатазы из плаценты [67]: I – гидрофобный конец, II – продольная бороздка, III – липо-протеидная мембрана

1) Структурную периодическую организацию на плазматических мембранах клетки.
2) Наличие широкого спектра эффекторов, с которыми взаимодействует щелочная фосфатаза.
3) Металлозависимую конформационную подвижность белка на всех уровнях организации.
4) Наличие в белке фосфосерина и его способность к дефосфорилированию при щелочных значениях pH.

На основании всего изложенного можно сделать вывод, что объединение всех щелочных фасфатаз в один объект КФ 3.1.3.1 является значительным упрощением реального положения дел. В действительности речь идет о существенно отличающихся белках с различными каталитическими и биохимическими функциями, объединенными лишь одной общей особенностью — способностью образовывать фосфосериновые производные, расположенные в активных центрах вблизи кислотно-основной группы. Это приводит к появлению у всех этих белков фосфатазной функции при щелочных значениях pH. Однако реальные биохимические функции этих белков и даже их свойства в модельных экспериментальных системах могут достаточно сильно различаться, что с особенной отчетливостью проявляется при исследовании свойств рецепторных белков, обладающих фосфатазной активностью. Последнее более подробно разбирается в работе [71].

Список литературы

1. *Applebury M., Coleman J.* // J. Biol. Chem. 1969. V. 244. P. 308.
2. *Krishmaswamy M., Kenkare U. W.* // Ibid. 1970. V. 245. P. 3956.
3. *Csopak H.* // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 1025.
4. *Полторак О. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 6. С. 635.
5. *Lasdunski M., Petitclerc C., Chappelet D., Lasdunski C.* // Eur. J. Biochem. 1971. V. 20. P. 124.

6. *Hull W. E., Halford S. E., Gatfreund H., Sykes B. D.* // Biochemistry. 1976. V. 15. P. 1547.
7. *Chappelet-Tordo D., Lasdunski C., Iwatsubo M., Lasdunski M.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1975. V. 63. P. 330.
8. *Chappelet-Tordo D., Fosset M., Iwatsubo M. et al.* // Biochemistry. 1974. V. 13. P. 1788.
9. *Веселова М. Н., Чухрай Е. С., Полторак О. М., Тищенко С. А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 6. № 2. С. 161.
10. *Наккар С., Веселова М. Н., Чухрай Е. С., Полторак О. М.* // Там же. 1989. Т. 130. № 5. С. 450.
11. *Веселова М. Н., Чухрай Е. С.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 56. С. 1147.
12. *Чухрай Е. С.. Кучеряева В. В., Долманова И. Ф., Шеховцова Т. Н.* Там же. 1989. Т. 63. С. 3354.
13. *Наккар С., Веселова М. Н., Чухрай Е. С., Полторак О. М.* // Там же. 1988. Т. 62. С. 3125.
14. *Веселова М. Н., Горальский Я., Чухрай Е. С. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2465.
15. *Прахин А. Н., Полторак О. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. С. 223.
16. *Ивакин А. А., Курбанова Л. Д.. Медведева И. Н.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 388.
17. *Heppel L. A., Harknes D., Hilmoe R. A.* // J. Biol. Chem. 1962. V. 237. P. 841.
18. *Neuman H., Lustig A.* // Eur. J. Biochem. 1980. V. 109. P. 475.
19. *Moss D. W., Eaton R. H., Scutt P. B.* // Biochem. et biophys. acta. 1968. V. 154. P. 609.
20. *Garen A., Levintal C.* // Ibid. 1960. V. 38. P. 470.
21. *Fishman W. H.* // Amer. J. Med. 1974. V. 56. P. 617.
22. *Kadner R. J., Nyc J. F., Brown D. M. A.* // J. Biol. Chem. 1968. V. 243. P. 3076.
23. *Glenn A. R., Mandelstam J.* // J. Biochem. 1971. V. 123. P. 129.
24. *Cathala G., Brunel C., Chappelet-Tordo D., Lasdunski M.* // J. Biol. Chem. 1975. V. 250. P. 6040.
25. *Ikehara Y., Mansho K., Takahashi K., Karo K.* // J. Biochem. 1978. V. 83. P. 1471
26. *Moss D. W.* // Clin. Chem. 1982. V. 28. P. 2007.
27. *Yokoto Y.* // J. Biochem. 1978. V. 5. P. 1293.
28. *Debruine I., Stockx J.* // Ibid. 1979. V. 10. P. 981.
29. *Nakasaki H., Matsushima T., Sato S., Kawachi T.* // Ibid. 1979. V. 86. P. 1225.
30. *Neuman H., Lustig A.* // Eur. J. Biochem. 1980. V. 109. P. 475.
31. *Davies I. M., Motzok I.* // Comp. Biochem. Physiol. 1972. V. 423. P. 345.
32. *Linden G., Mazeron P., Michalowski J. B., Alais C.* // Biochim. et biophys. acta. 1974. V. 358. P. 82.
33. *McCracken S., Meighen E.* // Can. J. Biochem. 1980. V. 255. P. 2396.
34. *McCracken S., Meighen E.* // Can. J. Biochem. 1979. V. 57. P. 834.
35. *Аренс Э. А.* // Ферменты и иммобилизованные ферменты. Рига: Авотс, 1987. С. 48.
36. *Bartels W., Christophersen J.* // Z. phys. Chem. 1970. B. 351. S. 61.
37. *Dorn G. L.* // J. Biol. Chem. 1968. V. 243. P. 3500.
38. *Waschsmuth E. D., Hiwada K.* // Biochem. J. 1974. V. 141. P. 273.
39. *Yokota Y.* // J. Biochem. 1978. V. 5. P. 1293.
40. *Brunel C., Cathala G., Sainot M.* // Biochim. et biophys. acta. 1969. V. 191. P. 621.
41. *Herz F.* // Experientia. 1985. V. 41. P. 1358.
42. *Falk M. C., Brthune J. L., Vallee B. L.* // Biochemistry. 1982. V. 21. P. 1471.
43. *Iokota I.* // J. Biochem. 1978. V. 83. P. 1293.
44. *Banchi L., Bertini I., Gallori E. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1987. V. 30. P. 77.
45. *Coleman J. E., Nakamura N., Chelbowski J. F.* // J. Biol. Chem. 1986. V. 258. P. 386.
46. *Gettins P., Coleman J. E.* // Ibid. 1984. V. 259. P. 4994.
47. *Ensinger H. A., Pauly H. E., Pfleiderer G., Siefel T.* // Biochim. et biophys. acta. 1978. V. 527. P. 432.
48. *Reynolds F., Schlesinger M. J.* // Biochemistry. 1969. V. 8. P. 4278.
49. *Navarathan N., Stinson R. A.* // Biochim. et biophys. acta. 1986. V. 869. P. 99.
50. *Bosron W. F., Anderson R. A., Falk M. C. et al.* // Biochemistry. 1977. V. 16. P. 610.
51. *Spiro T. G.* // Inorg. Biochem. / Ed. by G. L. Eichorn. Amsterdam: Elsevier. 1973. V. 1. P. 549.
52. *Rei R., Bretandiere J. P.* // Clin. Chim. 1980. V. 3. P. 423.
53. *Lopez V., Stebens T., Lindquist R. N.* // Arch. Biochem. Biophys. 1976. V. 175. P. 31.
54. *Seargent L. E., Stimson R. A.* // Biochem. 1979. V. 181. P. 247.
55. *Curi C., Pizauro J. M., Ciacaglini P., Leone F. A.* // Cell. Mol. Biol. 1987. V. 33. P. 625.
56. *Curi C., Pizauro J. M., Rossinholi G. et al.* // Ibid. 1986. V. 32. P. 55.
57. *Farley J. P., Joey J. L., Baylink D. J.* // J. Biol. Chem. 1980. V. 255. P. 4680.
58. *Pike S. J., Guggleby R. G.* // Biochem. J. 1987. V. 244. P. 781.

59. *Шеховцева Т. Н., Кучеряева В. В., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 1131.
60. *Holmgren P. A., Stigbrand T.* // Biochem. Genet. 1978. V. 16. P. 433.
61. *Millan J. L.* // J. Biol. Chem. 1986. V. 261. P. 3112.
62. ***Hentorn P. S., Raducha M., Edwards I. H. et al.*** // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1987. V. 84. P. 1234.
63. *McKenna M. J., Hamilton T. A., Sussman T.* // Biochem. J. 1979. V. 181. P. 67.
64. ***Abu-Hasan N. S., Sutcliffe R. C.*** // Placenta. 1985. V. 6. P. 391.
65. *Seetharam B., Tiruppathi C., Alpers D. H.* // Arch. Biochem. 1987. V. 253. P. 189.
66. ***Jemmerson R., Klier F. G., Fishman W. H.*** // J. Histohem. Cytochem. 1985. V. 33. P. 1227.
67. *Takya M., Klier F. G., Fishman W. H.* // J. Molec. Biol. 1984. V. 173. P. 253.
68. *Stinson R. A., Chan J. R. A.* // Advanc. Prot. Phosphat. 1987. V. 4. P. 127.
69. ***Truman P., Ford H. C.*** // Biochim. et biophys. acta. 1984. V. 779. P. 139.
70. ***Avruch J., Nemenoff R. A., Blackshear R. J.*** // J. Biol. Chem. 1982. V. 257. P. 15162.
71. *Чухрай Е. С., Полторак О. М., Веселова М. Н.* // Журн. физ. химии. В печати.

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

Поступила в редакцию
12.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 577.150.3

© 1991 г.

Чухрай Е. Ç., Полторак О. М., Веселова М. Н.

О ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ

II. РЕЦЕПТОРНАЯ И ТРАНСПОРТНАЯ ФУНКЦИИ

В опиоидных и обонятельных рецепторах обнаружена мембранная форма щелочной фосфатазы. Показано, что фосфатазная активность регулируется опиоидами и запаховыми молекулами соответственно. Установлено, что мембранные формы щелочных фосфатаз претерпевают конформационную подвижность, которая инициируется активирующими двухвалентными катионами, избыточными концентрациями субстрата и другими факторами. Обсуждена роль иммобилизованных и растворимых форм щелочной фосфатазы в механизмах транспорта и рецепции запаховых молекул, опиоидов и трансмембранного переноса субстратов.

В предыдущей работе [1] на имеющемся литературном материале показано, что щелочные фосфатазы из различных источников — это совокупность весьма различных белков с различными биохимическими и химическими свойствами, объединение которых в один объект КФ 3.1.3.1 представляется весьма искусственным и не отражает существа вопроса. Объединение основано лишь на наличии в активных центрах этих белков комбинации серин — кислотно-основная группа (различная для разных белков), способная при нейтральных значениях pH к образованию фосфорилированного по серину белка, который неустойчив при щелочных значениях pH и в связи с этим способен проявлять фосфатазную активность.

В данной работе основное внимание сосредоточено на свойствах рецепторных белков — опиоидных рецепторах мозга быка и обонятельных рецепторах крысы. Кинетическое изучение этих объектов показывает, что их фосфатазная активность может быть модулирована специфическими сигналами каждого рецептора. Это и означает, что элементом действующего аппарата каждого рецептора оказывается фосфобелок, проявляющий при щелочных значениях pH свойства фермента — «щелочной фосфатазы» и выполняющего иные функции в интактной системе. Тем подтверждается основной тезис работы [1].

Опиоиды, связываясь с рецепторами мембран, вызывают подавление активности аденилатциклазы [2]. Опиоидные рецепторы связаны с сопрягающим белком (ингибитор — нуклеоидсвязывающий белок — Q_i), который блокирует активность аденилатциклазы (рис. 1) [3, 4]. При хроническом использовании опиоидов ингибирование постепенно теряется, и клетки теряют чувствительность к опиоидам [5, 6]. По-видимому, опиоидные рецепторы теряют связь с сопрягающим белком Q_i и благодаря этому теряется ингибирующий эффект опиоидов. Механизм разобщения пока неясен. Показано, что белок Q_i остается полностью функциональным в течение опиоидной десентизации, и что молекулярная модификация опиоидного рецептора может предотвращать сопряжение между R и Q_i [7].

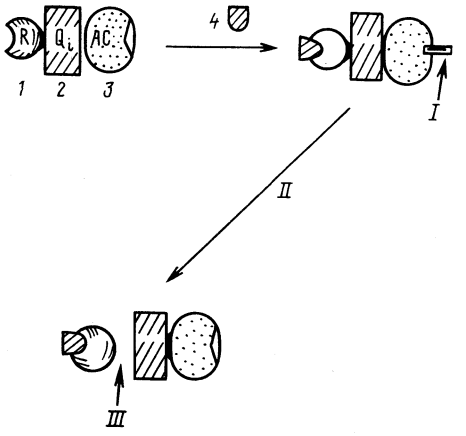


Рис. 1

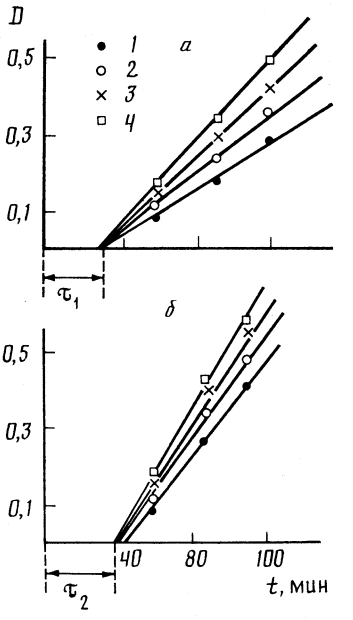


Рис. 2

Рис. 1. Схема возникновения фосфатазной активности у белка-рецептора опиоидов: *1* – белок-рецептор (R), *2* – нуклеоидсвязывающий белок (Q_i), *3* – аденилатциклаза (AC); I – подавление AC, II – хроническое применение опиоида, III – разобщение

Рис. 2. Кинетические кривые гидролиза *n*-нитрофенилфосфата в *трис*-HCl-буфере (0,05 М) при 37° С в присутствии с 0,03 М $MgCl_2$ и 0,1 мл препарата мембран, содержащих 0,1 мг белка на 1 мл (объем системы 3 мл) при разных концентрациях субстрата: *1* – 1,5; *2* – 3,0; *3* – 15,2 и *4* – $30{,}4 \cdot 10^{-5}$ М; *а* – контроль, *б* – в присутствии 2,15 мкМ опиоида энкефалина DACO

В данной работе предлагается модель, согласно которой *дефосфорилирование опиоидного рецептора* является фактором разобщения (рис. 1). Это подтверждено в опытах с использованием кислой фосфатазы при pH-8, которая дефосфорилировала не свободный рецептор, а его комплекс с опиоидом. В последнем случае экспонировались фосфатные группы. Показано также, что процессы фосфорилирования и дефосфорилирования лежат в основе регуляции β-адренэргического [8] и глюкокортикоидного [9] рецепторов. Рецептор инсулина является не только *субстратом фосфорилирования*, но и сам обладает ферментативной активностью [10]. Эта киназная функция инсулинового рецептора предполагается необходимой в саморегуляции рецептора.

В работе [11] показано, что очищенные опиоидные μ-рецепторы из мозга быка обладают фосфатазной активностью к *n*-нитрофенилфосфату при pH-9 и активируются ионами магния и марганца. Связь опиоидов с белком-рецептором регулируется этими катионами. Здесь же было показано, что активность связана с белками, имеющими молекулярную массу 60 000 и 45 000. Указанные белки не связывают антитела, специфичные к щелочной фосфатазе из тонкого кишечника быка. Эти данные очень важны, поскольку они доказывают, что фосфатазной активностью обладают сами μ-рецепторы, а не примесные или сопряженные белки, так как, согласно [12], щелочная фосфатаза мозга быка имеет другие кинетические

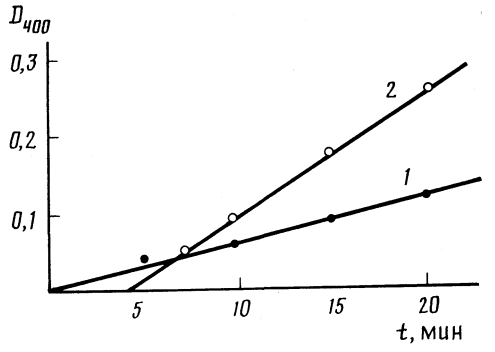


Рис. 3

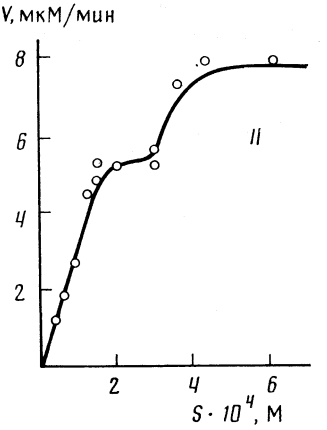


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика гидролиза *n*-нитрофенилфосфата поверхностными мембранами коры головного мозга крысы (m=70 мг, S=150 мм^2) при pH-8,8 в *трис*-HCl-буфере (21° С, объем реакционной смеси 3 мл, концентрация $MgCl_2$ равна 0,03 М, субстрата $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ М): *1* – контроль, *2* – в присутствии $3{,}42 \cdot 10^{-6}$ М опиоида энкефалина DADLE. Препарат предынкубировали в боратном буфере pH-8,8 в присутствии 0,03 М $MgCl_2$ в течение трех суток, D_{400} – оптическая плотность при 400 нм

Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза *n*-нитрофенилфосфата наружными мембранами коры головного мозга крысы при pH-8,8 от начальной концентрации субстрата: I – менее активная и II – более активная формы фосфатазы

параметры, другой оптимум pH-активности (10,2) и другую молекулярную массу (190 000 дальтон). В работе [11] авторы, ссылаясь на неопубликованные данные, сделали заявление, что опиоиды влияют на фосфатазную активность μ-рецепторов.

Таким образом, фосфобелки различных рецепторов клетки выступают в двоякой роли: как субстраты фосфорилирования и как белки, обладающие фосфатазной или киназной активностью, регулируемой двухвалентными катионами (Mg^{2+} и Mn^{2+}). Процессы дефосфорилирования могут играть важную роль в сопряжении рецептора с аденилатциклазой через белок Q_i (рис. 1).

В данной работе изучали кинетические особенности фосфатазной активности опиоидных рецепторов мембран мозга крысы. Мембраны головного мозга крысы [1] и препараты интактной коры головного мозга крысы обнаружили фосфатазную активность по отношению к *n*-нитрофенилфосфату в щелочной среде. Кинетические кривые накопления продукта реакции – *n*-нитрофенола представлены на рис. 2. Эти данные показывают, что кинетические кривые имеют период индукции, доходящий до 30 мин. Величина его не зависит от начальной концентрации субстрата, но увеличивается при добавлении опиоида энкефалинового ряда DAGO (пентапептид). При этом период индукции увеличивается до 40 мин и ускоряется гидролиз *n*-нитрофенилфосфата при всех изученных концентрациях. Из рис. 3 следует, что облик кинетических кривых зависит не только от наличия опиоидных агонистов типа DAGO (или D-Ala^2, D-Leu^5 энкефалина – DADLE), но также от предыстории гетерогенного катализатора. На рис. 3

[1] Любезно предоставлены С. В. Зайцевым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

Таблица 1

Периоды индукции кинетических кривых фосфатазной активности опиоидных рецепторов в различных состояниях

$[Mg^{2+}]$, М	$t_п$, дни	τ, мин	$[Mg^{2+}]$, М	$t_п$, дни	τ, мин
	I			II	
0	0	30	0	0	30
0,03	1	20			
0,03	3	0		III	
0,03	8	0	0	0	40

Обозначения. I — интактная кора мозга (m=70 мг), II — мембраны мозга, III — растворимая бутанольная форма белков мембран; $t_п$ — время предобработки.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции гидролиза *n* -нитрофенилфосфатазы щелочной фосфатазой катализаторов I и II (см. табл. 1)

$K_М \cdot 10^5$, М	v, мкМ/мин	Эффектор	K, М
		I	
9,0	5,5		–
4,0	5,5	DADLE (3,42 мкМ)	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
		II	
8,3	2,4		–
8,3	3,3	DAGO (2,15 мкМ)	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$

кинетическая кривая *1* не имеет периода индукции. В этом случае тот же катализатор был предынкубирован с ионами магния в боратном буфере в течение 3 сут при 4° С. В табл. 1 показано изменение величины периода индукции (τ) в зависимости от состояния опиоидных рецепторов головного мозга крысы и времени их предобработки ионами магния.

Как следует из рис. 2, *б*, 3 и табл. 2 ($K_М$ — константа Михаэлиса), опиоидные агонисты DAGO и DADLE активируют фосфатазную активность мембран. Их наличие оказывает существенное влияние на вид кинетических кривых. Они влияют как на величину периода индукции, так и на наклон стационарного участка кинетической кривой; DAGO является активатором конкурентного типа и DADLE — неконкурентного. Период индукции на кинетической кривой отражает те конформационные изменения в структуре опиоидного рецептора, которые предшествуют возникновению активного центра щелочной фасфатазы (подробнее об этом см. в обзоре [1]).

Авторы [7] предполагают, что дефосфорилирование опиоидного рецептора приводит к неспособности его связываться с сопрягающим белком Q_i (рис. 1), а агонисты типа DADLE, связываясь с рецептором, индуцируют конформационные изменения, в результате которых открываются фосфатные группы на рецепторе. Таким образом в рецепторном белке возникает активный центр *нового фермента* — щелочной фосфатазы. Период индукции на кинетических кривых характеризует интактность структуры

$$R{-}Q_i.$$

Под влиянием субстрата этот контакт нарушается даже в отсутствие ионов магния. Выдерживание опиоидных рецепторов в различных состояниях с ионами магния способствует переходу

$$R{-}Q_i \rightarrow R{+}Q_i$$

и сокращению индукционного периода на кинетических кривых.

Обработка мембран *н*-бутанолом разрушает мембраны и способствует возникновению растворимых форм рецепторного белка. Однако, судя по сохранению высокого периода индукции (до 40 мин), связь $R{-}Q_i$ при этом не нарушается.

Из рис. 4 видно, что зависимость стационарной скорости гидролиза *п*-нитрофенилфосфата от концентрации субстрата интактными мембранами мозга крысы имеет сложный характер. Избыточные концентрации субстрата активируют процесс, т. е. субстрат тоже способствует конформационным изменениям, индуцирующим фосфатазную активность. Изолированный μ-рецептор [11] обладает фосфатазной активностью, которая возникает в ответ на изменения рецептора в целях саморегуляции.

Приведенные данные показывают, что фосфатазный центр рецепторных белков возникает под влиянием различных эффекторов: ионов металлов, опиоидов, субстратов и т. д. В активном центре рецепторного белка, способного к фосфорилированию по серину, фосфатазная активность появляется при наличии стереохимически определенного кислотно-основного заместителя, и, судя по полученным данным, на этот процесс влияют ионы металлов. Возможно, что каталитический процесс фосфорилирования – дефосфорилирования белка играет роль в реакции его сопряжения с белком Q_i и включением или выключением аденилатциклазной активности.

В работе изучали также фосфатазную активность обонятельной выстилки крысы. В литературе наиболее подробно изучена локализация различных фосфатаз в обонятельной выстилке быка. Эти исследования выполнены авторами [13]. Согласно этим исследованиям, фосфатазной активностью обладает обонятельная слизь, покрывающая сенсорный эпителий. Сильно выражена эта активность в протоках желез Боумена, секретирующих обонятельную слизь [14, 15]. Локализацию щелочной фосфатазы на поверхности обонятельного эпителия связывают с ее специальными функциями в процессе рецепции молекул-одорантов. При стимуляции обонятельной выстилки парами пахучих веществ увеличивается секреция желез Боумена, содержащая растворимую форму щелочной фосфатазы [16].

В работах [17–21] показано, что при использовании в качестве гетерогенного катализатора обонятельной выстилки обнаруживается растворимая и иммобилизованная формы щелочной фосфатазы. Наиболее подробно исследована растворимая форма в работе [21], где показано, что при помещении обонятельной выстилки в раствор *трис*-HCl-буфера (pH от 8 до 9,6) наблюдается адаптивная элюция растворимых форм белка и щелочной фосфатазы. Скорость элюции не зависит от pH и индивидуальных особенностей животного. Процесс подчиняется уравнению первого порядка, а эффективная константа скорости элюции общего белка ($0{,}14{+}0{,}03$ мин$^{-1}$) в два раза превышает эффективную константу скорости элюции щелочной фосфатазы ($0{,}07{+}0{,}02$ мин$^{-1}$). Отсюда следует, что белки, обладающие фосфатазной активностью, связаны с поверхностью ткани прочнее. Показано [19], что запаховая стимуляция обонятельной выстилки приводит к ускорению элюции как общего белка, так и щелочной фосфатазы.

Таблица 3

Активность щелочной фосфатазы в (мкМ/мин) в растворе ($v_р$), после стимуляции запаховыми молекулами ($v_{стим}$) и адсорбированной формы на поверхности обонятельного эпителия ($v_{адс}$)

m, мг	pH	$v_р \cdot 10^3$	$v_{стим} \cdot 10^3$	$v_{адс} \cdot 10^3$	$\frac{v_р}{v_{адс}}$	$\frac{v_{стим}}{v_{адс}}$
54,7	9,6	0,14	3,71	3,51	0,04	1,00
41,4	8,0	0,01	0,30	1,22	0,01	0,24
41,3	7,0	0,12	1,20	1,70	0,07	0,70

Активность растворимой формы щелочной фосфатазы составляет малую часть от общей активности ее иммобилизованных форм (табл. 3). Как видно из табл. 3, активность растворимой формы при адаптации к условиям измерения составляет в зависимости от природы образца и величины pH раствора всего 1—7%. При запаховой стимуляции доля растворимой формы увеличивается по отношению к иммобилизованной до 24—100%. Эти данные, а также результаты работы [13] позволяют считать установленным факт повышения доли растворимой формы щелочной фосфатазы в обонятельной слизи.

В работе [20] предложен механизм участия щелочной фосфатазы в запаховой рецепции. Эти белки осуществляют рецепцию одорантов из газовой фазы путем адсорбции и многоступенчатого концентрирования в водной и структурированной фазах слизи, а также перенос одоранта на рецептор

$$EO+R \rightarrow RO+E. \quad (1)$$

Здесь E — растворимая форма щелочной фосфатазы, O — молекула одоранта, R — рецептор. Третьей функцией растворимой щелочной фосфатазы является освобождение рецептора от одоранта

$$RO+E \rightarrow R+EO. \quad (2)$$

Обсуждая возможную роль растворимых форм щелочной фосфатазы в адсорбции, концентрировании и переносе запаховых молекул, необходимо учитывать, что щелочная фосфатаза имеет широкий спектр эффекторов [1], которые способны связываться с белком и вызывать различные конформационные изменения.

В механизмах транспорта нельзя исключать роль процессов фосфорилирования — дефосфорилирования, а также транспорта неорганического фосфата, необходимого для фосфорилирования рецепторов. Роль щелочной фосфатазы в транспорте фосфата обсуждается в работе [22].

Согласно гистохимическим данным, в обонятельной выстилке быка щелочная фосфатаза наиболее активна в жгутиках, булавах и периферических отростках обонятельных нейтронов. Локализация щелочной фосфатазы имеет мозаический характер. Кинетические кривые гидролиза *п*-нитрофенилфосфата иммобилизованной формой щелочной фосфатазы обонятельной выстилки не имеют индукционного периода. Это косвенно свидетельствует об ином характере конформационных изменений этого рецепторного белка по сравнению с белком опиатных рецепторов. Различаются и эффективные константы Михаэлиса ($K_м = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ М). Ионы магния в

большей мере активируют растворимую форму щелочной фосфатазы (v= =5,62·10^{-3} и 1,47·10^{-3}; 3,8·10^{-3} мк Моль/мин в присутствии и в отсутствие ионов Mg^{2+}), чем иммобилизованную (аналогично, v=11,05·10^{-3} и 8,33·10^{-3}; 1,3·10^{-5} мкМоль/мин). Значения v приведены при pH-9,6 в *трис*-HCl-буфере, субстрат — *n*-нитрофенилфосфат. Иммобилизованная форма активируется при обработке выстилки воздухом, насыщенным парами запаховых молекул [17—19].

В работе [20] сделано предположение, что эффекторами щелочной фосфатазы могут быть и гормоны. Чтобы проверить это предположение в данной работе была использована растворимая форма преднизолона — мезипредон и показано, что как коммерческая щелочная фосфатаза фирмы «Reanal» из слизистой кишечника цыпленка, так и щелочная фосфатаза обонятельной выстилки связывают этот препарат. При этом в обоих случаях наблюдается активация реакции гидролиза *n*-нитрофенилфосфата по неконкурентному механизму. Эффективные константы активации составляют 1,10^{-4} и 9,10^{-6} М для фермента слизистой кишечника и обонятельного эпителия соответственно.

Путем гистохимического анализа в работе [13] показано, что высокая фосфатазная активность наблюдается в эндотелии капилляров обонятельного эпителия, а также вдоль границ капилляров в базальных клетках и межклеточном пространстве. Наличие фосфатазной активности связывается с активной ролью этого белка в процессах транспорта метаболитов из капилляров в растущие клетки. Например, в работе [23] показано, что щелочная фосфатаза участвует в транспорте фосфата. Этот процесс зависит от pH [24], поскольку при нейтральных значениях реакция прекращается на стадии фосфорилирования фермента и образуется устойчивый комплекс, содержащий две молекулы фосфата на две субъединицы фермента.

Возможность обратной реакции — фосфорилирования уже не вызывает сомнения. Например, в работе [25] показано, что pH-оптимумы реакции гидролиза и синтеза не совпадают, и это помогает проводить реакцию синтеза R—O—P_i с выходом 55%, используя избыток субстрата. В качестве субстратов использовали спирты, полиолы и аминоспирты. Донорами фосфорильной группы служили: неорганический фосфат, пирофосфат и полифосфаты. Наилучшие результаты получены с пирофосфатом. В качестве катализатора использовали щелочные фосфатазы различных источников, но наилучшие результаты дала слабо очищенная щелочная фосфатаза тонкого кишечника быка. Для реакции синтеза необходимы ионы цинка.

В заключение полезно суммировать все известные в настоящее время данные о свойствах различных щелочных фосфатаз из многочисленных источников.

1) Широкое распространение во всех видах клеток.
2) Щелочные фосфатазы осуществляют неспецифический гидролиз монофосфорных эфиров типа R—O—P_i до спирта R—OH и неорганического фосфата при pH=8÷10,5.
3) Все щелочные фосфатазы образуют промежуточный продукт — фосфорилированный по серину белок, устойчивый при кислых и нейтральных значениях pH и неустойчивый при pH>8.
4) Щелочные фосфатазы связывают ионы Zn^{2+} и Mg^{2+} в области активного и аллостерического центра.
5) Все щелочные фосфатазы обладают высокой конформационной подвижностью как на уровне третичной структуры глобулы в области активного центра, так и сильной кооперативностью действия глобул белкового ассоциата в целом.

6) Все щелочные фосфатазы — олигомерные белки, причем наиболее распространенной формой обычно оказывается димерная.
7) Среди щелочных фосфатаз можно выделить растворимые и мембранные формы.
8) Все щелочные фосфатазы имеют широкий круг эффекторов, которые можно разделить на три основных класса: двухвалентные катионы (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} и др. в зависимости от источника фермента); продукты гидролиза — фосфат и его аналоги: арсенат, ванадат и др.— и спирт R—OH (широкий круг соединений, содержащих OH- и SH-группы); гетероциклические соединения широкого круга и аминокислоты.

Биохимические и каталитические фракции щелочных фосфатаз весьма разнообразны. По имеющимся данным их можно разделить на четыре типа.

I. Прямая функция — дефосфорилирование моноэфиров ортофосфорной кислоты. Осуществляется растворимыми формами щелочных фосфатаз. Примером может служить растворимая форма щелочной фосфатазы из E. coli, которая имеет оптимум pH вблизи 8 [23, 26]. Ей приписывается роль контроля уровня неорганического фосфата и поддержания равновесия системы АТФ—АДФ [27].

II. Протеинфосфатазная функция отмечена в работе [27]. Фосфобелки возникают и разрушаются в нервных клетках при передаче того или иного сигнала по мембране нервного волокна в результате возникновения каналов проводимости Na^+ и K^+.

III. Щелочные фосфатазы — это белки, осуществляющие транспортные функции.

Растворимые формы щелочной фосфатазы обонятельной слизи могут захватывать запаховые молекулы — одоранты (O), повышая концентрацию их в обонятельной слизи и перенося его на рецептор [20] с помощью системы обратимых процессов

$$E+O \rightleftharpoons EO,$$
$$EO+R \rightleftharpoons RO+E.$$

Таким образом, белок *E* способен освободить рецептор от одоранта. Повышение секреции растворимой формы щелочной фосфатазы в ответ на запаховую стимуляцию обонятельной выстилки [13, 17—19] объяснено протеканием обменного процесса

$$RO+E \rightarrow R+EO.$$

Аналогичными функциями могут обладать все фосфатазы, обнаруженные в слизи и в том числе в слизистой кишечника.

Мембранные формы щелочных фосфатаз также способны осуществлять транспортные функции. Подобное предположение делают авторы работы [28]. Мембранные ферменты, локализованные на плазматических мембранах различных клеток адсорбируются за счет гидрофобного С-конца, погружаются в липидный слой [29] и группируются гроздьями с явной периодичностью [30]. Поскольку они связывают широкий круг субстратов, то можно себе представить механизм переноса через мембрану, если в результате связывания субстрата изменяется топография поверхности белковой глобулы, а механизм «пинг-понг» (сильная отрицательная кооперативность работы активного центра в димере) контролирует гетерополярность поверхности, поочередный захват молекул и конформационную подвижность. Поочередно погружаясь в липидный слой мембраны неполярными

участками активного центра, нагруженного переносимой молекулой, щелочная фосфатаза может служить транспортным белком для молекул субстрата, переносимых через клеточные мембраны.

IV. Щелочные фосфатазы — белки рецепторов. Очищенные μ-рецепторы из мозга быка обладают фосфатазной активностью [11]. Рецептор инсулина обладает фосфатазной активностью [10]. Показано также, что процессы фосфорилирования — дефосфорилирования лежат в основе регуляции адренергического [8] и глюкокортикоидного [9] рецепторов. Обнаружена также высокая концентрация щелочной фосфатазы в жгутиках и булавах обонятельных нейронов [13]. Активность ее регулируется запаховой стимуляцией и широким кругом одорантов [17—21]. Эти данные со всей определенностью позволяют связать рецепторные функции одорантов с наличием в них иммобилизованных форм щелочной фосфатазы обонятельной выстилки.

В итоге можно прийти к заключению о том, что в настоящее время в качестве одного фермента рассматривается большая группа различных белков с разнообразными биологическими и химическими функциями, объединяемая по единственному принципу — каталитической фосфатазной активности при щелочных pH и называемой гидролазой КФ 3.1.3.1. В действительности это функционально и химически различные белки, способные образовывать промежуточную форму, фосфорилированную по серину и неустойчивую в щелочной среде. В области физиологических значений pH они выполняют четыре, отмеченные выше функции и их нецелесообразно рассматривать как один объект.

Список литературы

1. *Полторак О. М., Чухрай Е. С., Веселова М. Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1153.
2. *Sharma S., Nirenberg M., Klee W. A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 590.
3. *Law P. Y., Louie A. K., Loch H. H.* // J. Biol. Chem. 1985. V. 260. P. 14818.
4. *Griffin M. T., Law P. Y., Loch H. H.* // J. Neurochem. 1985. V. 45. P. 1585.
5. *Lampert A., Nirenberg M., Klee W. A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. P. 3165.
6. *Law P. Y., Hom D. S., Loch H. H.* // Mol. Pharmacol. 1983. V. 24. P. 413.
7. *Louie A. K., Zhan J., Law P. Y., Loch H. H.* // Biochem. Biophys. Research. Com. 1988. V. 152. P. 1369.
8. *Statel J. M., Nambi P., Shorr R. G. L. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1983. V. 80. P. 3173.
9. *Nielsen C. J., Sando J. J., Pratt W. B.* // Ibid. 1977. V. 74. P. 1398.
10. *Rosen O. M.* // Science. 1987. V. 237. P. 1452.
11. *Roy S., Lee N. M., Loch H. H.* // Biochem. Biophys. Res. Comm. 1986. V. 140. P. 660.
12. *Brunel C., Cathala G., Sainot M.* // Biochim. et biophys. acta. 1969. V. 191. P. 621.
13. *Гладышева О. С., Кукушкина Д. М., Мартынова Г. И.* // Сенсорные системы. Л. Наука, 1980. С. 18.
14. *Gallagher J. T., Cofild A. P.* // Trends Biochem. Sci. 1978. V. 3. P. 38.
15. *Malik N., Butterworth P. J.* // Biochim. et biophys. acta. 1976. V. 446. P. 105.
16. *Sedzi Y.* // Цитируется по [13].
17. *Чухрай Е. С., Полторак О. М., Веселова М. Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. С. 554.
18. *Соколов В. Е., Граевская Б. М., Кунаев Ф. Д. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 1513.
19. *Соколов В. Е., Кунаев Ф. Д., Граевская Б. М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. Биол. 1987. № 5. С. 747.
20. *Чухрай Е. С., Полторак О. М., Кунаев Ф. Д. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. С. 331.
21. *Веселова М. Н., Кунаев Ф. Д., Чухрай Е. С. и др.* // Там же. 1989. Т. 30. С. 242.
22. *McCracken S., Meighen E.* // J. Biol. Chem. 1980. V. 255. P. 2396.

23. *Kadner R. J., Nyc J. F., Brown D. M. A.* // Ibid. 1968. V. 243. P. 3076.
24. *Fernley N. K.* // The Enzymes / Ed. by. P. D. Boyer. // N. Y.: Acad. Press. 1971. V. 4. P. 417.
25. *Pradines A., Klaebe A., Perie J. et al.* // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 6373.
26. *Applebury M. L., Coleman J. E.* // J. Biol. Chem. 1969. V. 244. P. 308.
27. *Несмеянова М. А., Дмитриева А. Д., Кулаев И. С.* // Микробиология. 1974. Т. 54. С. 227.
28. *Truman P., Ford H. C.* // Biochim. et biophys. acta. 1984. V. 779. P. 139.
29. *Abu-Hasan N. S., Sutcliffe R. C.* // Placenta. 1985. V. 6. P. 391.
30. *Jemmerson R., Klier F. G., Fishman W. H.* // J. Histohem. Cytochem. 1985. V. 33. P. 1227.

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

Поступила в редакцию
12.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

© 1991 г.

Лынин С. А., Москвин П. П., Пшеничнов Е. В., Саенко П. В.

РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛ — РАСПЛАВ — ГАЗ В ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИ СИСТЕМЫ ЦИНК — МАРГАНЕЦ — ЖЕЛЕЗО — КИСЛОРОД

I. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ИСХОДНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В рамках теории ассоциированных растворов с повышенным количеством комплексов в жидкой фазе выполнен анализ фазовых равновесий в области образования шпинели системы Mn—O. Получена термодинамическая информация об энергетических параметрах системы, хорошо описывающая равновесия расплав – кристалл – газ.

Монокристаллы марганец-цинковых ферритов в настоящее время являются основным материалом для активных сред магнитных головок видеоаппаратуры и накопителей ЭВМ. Крупногабаритные монокристаллы твердых растворов со структурой шпинели выращивают из собственного расплава вертикальным методом Бриджмена с подпиткой [1, 2]. Эффективное управление распределением коннонентов вдоль оси роста монокристалла значительной длины (до 700 мм при диаметре около 70 мм) предполагает наличие количественной информации о фазовых равновесиях в достаточно широком интервале составов и температур кристализации.

Изучению фрагментов диаграммы состояния системы Zn—Mn—Fe—O в высокотемпературной области посвящен ряд работ [1—3]. В частности, авторы [3] методами химической термодинамики рассчитали давление кислорода, обеспечивающее кристаллизацию феррита стехиометрического состава вдоль разреза диаграммы состояния по сечению $MnFe_2O_4$—$ZnFe_2O_4$. Несмотря на удовлетворительное соответствие расчетов имеющимся экспериментальным данным, все же следует признать, что подобный подход не позволяет получить информацию обо всем температурно-концентрационном объеме диаграммы состояния. К тому же вызывают сомнения численные значения термодинамических параметров, использованных в расчетах. Действительно, подавляющее количество исходных термодинами-

ческих параметров найдены, исходя из данных по энергиям образования исходных ферритообразующих окислов. Опыт расчетов показывает, что ошибки в такой ситуации могут оказаться достаточно большими. Поэтому информацию по равновесному давлению кислорода вдоль стехиометрического сечения диаграммы состояния следует рассматривать как оценочную.

В настоящей работе проведен теоретический анализ фазовых равновесий по всему полю образования шпинельной структуры в системе цинк — марганец — железо — кислород. Проведена экспериментальная проверка расчетной информации для промышленно важных составов твердого раствора.

Теоретическое построение характеристических линий диаграммы состояния осуществлено методами современной термодинамики растворов путем обработки на ЭВМ данных по фазовым равновесиям в исходных бинарных и тройных системах. Экспериментальная проверка осуществлялась непосредственными измерениями составов контактирующих фаз при кристаллизации материала вертикальным методом Бриджмена с подпиткой [2].

Нами в работе [4] был выполнен анализ $p-T-x$-равновесий в области образования простейшей шпинели — магнетита. Показано, что диаграмму состояния можно описать только с применением теории ассоциированных растворов с повышенным числом комплексов в жидкой фазе. Аналогичный подход был применен при обработке данных по фазовым равновесиям в исходных простых системах и далее при построении диаграммы состояния четверного твердого раствора. Очевидно, что термодинамическая информация по системе Fe—O из работы [4] в расчетах рассматривалась как базовая.

Для получения термодинамических данных об энергетических параметрах жидкой фазы в системе Mn—O в рамках теории ассоциированных растворов были обработаны сведения о фазовых равновесиях в области образования марганцевой шпинели — гаусманита.

Как и для описания диаграммы состояния в системе Fe—O равновесие между кислородом в газовой фазе, расплавом и твердым телом описывалось следующей системой трансцендентных уравнений [4]:

$$\begin{gathered}
\Delta S^F(T^F-T)+RT\ln(x_{Mn_3O_4}/x^{st}_{Mn_3O_4})=0,\\
x_1G-x_{MnO}-2x_{Mn_2O_3}-3x_{Mn_3O_4}=0,\\
x_2G-x_{MnO}-3x_{Mn_2O_3}-4x_{Mn_3O_4}-x_0=0,\\
x^2_{MnO}x_0/x_{Mn_2O_3}=K_{23}(2MnO+O=Mn_2O_3),\qquad (1)\\
x^3_{MnO}x_0/x_{Mn_3O_4}=K_{34}(3MnO+O=Mn_3O_4),\\
G=1+x_{MnO}+4_{Mn_2O_3}+6x_{Mn_3O_4},\\
x_O+x_{MnO}+x_{Mn_2O_3}+x_{Mn_3O_4}=1,\\
x_1+x_2=1,\quad p_{O_2}=x_O^2p^0_{O_2}(T),
\end{gathered}$$

где x_{MnO}, $x_{Mn_2O_3}$, $x_{Mn_3O_4}$, x_O — концентрации соответствующих ассоциатов в жидкой фазе (мол. доли); T^F, ΔS^F — температура и энтропия конгруэнтного плавления гаусманита; x_1, x_2 — общее содержание марганца и кислорода в жидкой фазе (ат. доли); K_{23}, K_{34} — константы диссоциации соответствующих ассоциатов; индекс st относится к концентрациям ассоциатов при стехиометрическом составе жидкой фазы.

Для выполнения термодинамического анализа по приведенным выражениям необходимо определить температуру конгруэнтного плавления материала и константы диссоциации. Что касается энтропии плавления гаусманита, то предполагалось, что ее значение не зависит от температуры и соответствует данным [5]: ΔS^F=16,65 э. е.

Принципиально существовала возможность определить константы диссоциации, используя данные по равновесию закиси марганца с собственным расплавом. Действительно, для этого материала достаточно точно известна температура конгруэнтного плавления. Однако, согласно работе [6], применение приведенных уравнений для анализа фазовых равновесий в системах с достаточно широкой областью гомогенности в твердой фазе может привести к ошибкам в оценке температуры ликвидуса на уровне 20—30 К и более. Поэтому неизвестные термодинамические параметры определялись путем обработки зависимости температуры плавления гаусманита от давления кислорода в системе (рис. 1).

Комплекс уравнений для определения температуры плавления и констант диссоциации состоял из четырех наборов уравнений вида (1), записанных для каждой экспериментальной точки. К этому набору уравнений добавлялись выражения для расчетов концентрации ассоциатов, соответствующих стехиометрическому составу жидкой фазы, когда x_1=3/7, а x_2= =4/7. Это необходимо, так как эти параметры также являются функциями констант диссоциации. Обработка экспериментальных данных по приведенной системе уравнений привела к следующим значениям искомых параметров: T^F=1931 К, K_{23}=3,05·10^{-2} и K_{34}=1,52·10^{-3}.

С использованием указанных параметров был выполнен расчет кривой ликвидуса системы и зависимости температуры плавления гаусманита от давления кислорода. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2. Наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Необходимо отметить, что с помощью найденных значений констант диссоциации достигается неплохое соответствие эксперименту и по равновесию закись марганца — собственный расплав (рис. 2). Представляется, что такой результат получен в большей мере, как следствие невысокой достоверности экспериментальных данных [7], обусловленной точностью контроля состава жидкой фазы из-за сильного взаимодействия кислорода с газовой средой. В то же время, полученное соответствие расчетов и экспериментов позволяет утверждать возможность применения выбранной модели описания фазовых равновесий для прогнозирования диаграммы состояния оксидных систем с достаточно широкой областью гомогенности. При расчетах условий равновесия закись марганца — собственный расплав по уравнениям (1) принималось, согласно данным [5], для закиси марганца: T^F=2115 К, ΔS^F=4,97 э. е. и x^{st}_{MnO} =1,0.

Полезно сопоставить найденные значения констант диссоциации в системах железо — кислород [4] и марганец — кислород. Как следует из расчетов, константы диссоциации марганцевых комплексов приблизительно на порядок выше, чем для железосодержащих ассоциатов. Это соответствует меньшей термодинамической стабильности марганцевых ассоциатов по сравнению с ассоциатами железа. Иными словами, при совместном присутствии в расплаве железа и марганца, концентрация многоатомных ассоциатов железа будет превышать соответствующие величины для марганца. Таким образом, полученные результаты количественно подтверждают предположение, высказанное в [10], о нестабильном состоянии Mn^{3+} в присутствии Fe^{2+} в жидкой фазе.

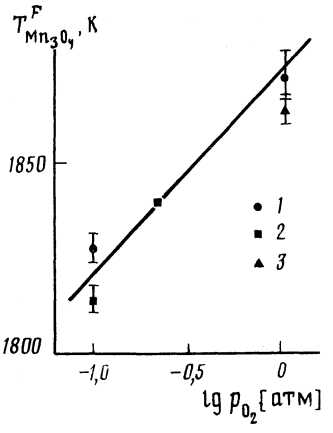


Рис. 1

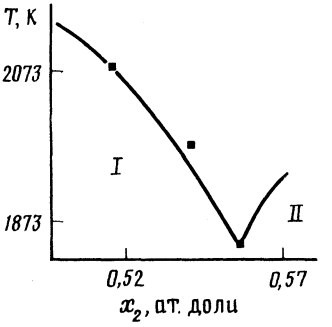


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры плавления гаусманита от давления кислорода: *1, 2, 3* – экспериментальные данные [7], [8], [9] соответственно

Рис. 2. Ликвидус системы марганец – кислород в области образования гаусманита – экспериментальные данные [7]: I – MnO+liq, II – Mn_3O_4+liq

Полученные термодинамические функции в рассмотренной области диаграммы состояния системы марганец — кислород, позволили рассчитать, в соответствии с законом Рауля — Генри, равновесное давление кислорода. В частности, выполненные оценки показывают, что равновесное давление кислорода при температуре конгруэнтного плавления гаусманита составляет ~84 атм.

Бинарным оксидом, который входит в рассматриваемый четырехкомпонентный твердый раствор, является окись цинка. Данные по взаимной растворимости кислорода и цинка при высоких температурах в литературе отсутствуют. Поэтому в последующих расчетах предполагалось, что весь свободный цинк связан с имеющимся в расплаве кислородом. Подтверждением высказанному предположению могут служить данные об испарении цинка из расплава марганец-цинкового феррита. Известно, что при кристаллизации этого материала методом Бриджмена в проточной газовой среде на охлаждаемых стенках реактора появляется налет окиси цинка [2].

Следуя представлениям выбранной модели фазовых равновесий, было бы необходимым рассмотреть и определить термодинамические параметры взаимодействия между металлическими компонентами расплава. Иными словами, потребовалось бы проанализировать диаграммы состояния цинк — марганец, цинк — железо и марганец — железо. Однако при обосновании нашей базовой модели фазовых равновесий (система Fe—O [4]) считалось, что все атомы металлического компонента связаны с кислородом. Поэтому, исходя из выбранного приближения, рассматривать диаграммы состояния металлических компонентов не потребовалось. Представляется естественным, что по мере накопления экспериментальных данных вполне возможно описание энергетического потенциала жидкой фазы с учетом отмеченного взаимодействия. Однако в настоящее время выбранное приближение представляется наиболее реально выполнимым.

Проведенный анализ и полученный комплекс термодинамических данных позволяет перейти к обработке экспериментальной информации по фа-

зовым равновесиям в трехкомпонентных системах, образующих твердый раствор $Zn_xMn_yFe_{3-x-y}O_4$.

Список литературы

1. *Berben Th. Y., Perduijn O. Y.* // Proceeding Intern. Conference. Sept.-Octob. Japan. 1980.
2. *Москвин П. П., Саенко И. В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по термодинамике и технологии ферритов. Иваново-Франковск, 1988. С. 55.
3. *Guzi K. E., Fitzner K.* // Cryst. Res. Technol. 1988. V. 23. № 7. P. 863.
4. *Москвин П. П., Саенко И. В., Кузнецов В. В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3196.
5. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
6. *Воронин Г. Ф., Герасимов Я. И.* // Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1981.
7. *Hed A. Z., Tannhauzer O. S.* // J. Electrochem. 1967. V. 114. P. 314.
8. *Hahn W. S., Muan A.* // Amer. J. Sein. 1960. V. 258. P. 66.
9. *Von Wartenberg H. V., Reusch H. J., Saran E. Z.* // Anorg. und Allgem. Chem. 1937. B. 230. S. 256.
10. *Plaskett T. S., Herman O. A., Jr.* // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. № 8. P. 1119.

Поступила в редакцию
12.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.123

© 1991 г.

Лынин С. А., Москвин П. П., Пшеничнов Е. В., Саенко И. В.

РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛ – РАСПЛАВ – ГАЗ В ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИ СИСТЕМЫ ЦИНК — МАРГАНЕЦ — ЖЕЛЕЗО — КИСЛОРОД

II. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ ЦИНК — МАРГАНЕЦ — ЖЕЛЕЗО — КИСЛОРОД

В рамках теории идеальных ассоциированных растворов с повышенным количеством комплексов в жидкой фазе проанализированы фазовые равновесия в области образования трехкомпонентных соединений, входящих в твердый раствор $Zn_vMn_uFe_{3-v-u}O_4$. Смоделированы диаграммы состояния в области образования шпинели систем Zn–Fe–O и Mn–Fe–O.

В предыдущем разделе работы получена информация о термодинамических параметрах, описывающих фазовые равновесия в области образования двухкомпонентных шпинелей в системе цинк — марганец — железо — кислород. Это позволяет приступить к обработке данных по диаграммам состояния более сложных тройных композиций, образующих четверные твердые растворы $Zn_vMn_uFe_{3-v-u}O_4$.

В данной работе обработаны экспериментальные данные по фазовым равновесиям в трехкомпонентных системах Zn—Fe—O и Mn—Fe—O и построены линии равновесия кристалл — расплав — газ во всем интервале составов контактирующих сред. Необходимо отметить, что определение термодинамических функций смешения в исходной тройной системе Zn—Mn—O практически невозможно из-за отсутствия какой-либо экспериментальной информации о ее высокотемпературных параметрах. Поэтому в последующем анализе диаграммы состояния четырехкомпонентной системы Zn—Mn—Fe—O энергетические параметры взаимодействия между компонентами, последней из отмеченных систем, будут рассматриваться как подгоночные.

В литературе имеются экспериментальные данные по фрагментам диаграмм состояния для систем твердых растворов Zn—Fe—O и Mn—Fe—O [1—3]. Однако представленная экспериментальная информация довольно противоречива и достаточно трудно термодинамически интерпретируема. Действительно, сведения о режимах проведения экспериментов не всегда содержат данные о давлении кислорода над расплавом (так как не указан объем свободной части реактора), о составе жидкой фазы, о кинетических параметрах проведения экспериментов и т. д. Поэтому большинство экспериментальных данных трудно обрабатывать с целью поиска термодинамических функций состояний систем. В такой ситуации результаты работ

[1—3] нами интерпретировались несколько по-иному, нежели самими авторами.

Проанализируем фазовые равновесия в области образования шпинели системы Zn—Fe—O. Согласно известным представлениям термодинамики диаграмм состояния многокомпонентных материалов, стехиометрическая цинковая шпинель представляет собой соединение, которое должно конгруэнтно плавиться при строго заданных парциальных давлениях кислорода и цинка. Тогда для описания $p-T-x$-равновесий в этой системе возможно применение уравнений теории ассоциированных растворов в форме, предлагаемой в работе [4]. При записи условий равновесия учитывалось, что квазихимическая реакция образования феррита цинка из ассоциатов жидкой фазы протекала в соответствии с выражением

$$ZnO+Fe_2O_3=ZnFe_2O_4.$$

Таким образом, совокупность уравнений, описывающих равновесие между соединением $ZnFe_2O_4$ и его собственным расплавом, принимает вид

$$\Delta S^{F}_{ZnFe_2O_4}(T^{F}_{ZnFe_2O_4}-T)+RT\ln\frac{x_{ZnO}x_{Fe_2O_3}}{x^{st}_{ZnO}x^{st}_{Fe_2O_3}}=0,$$

$$x_1G-x_{ZnO}=0,\quad x_2G-2x_{Fe_2O_3}-3x_{Fe_3O_4}-x_{FeO}=0,$$

$$x_3G-x_O-x_{FeO}-x_{ZnO}-3x_{Fe_2O_3}-4x_{Fe_3O_4}=0, \qquad (1)$$

$$\frac{x^2_{FeO}x_O}{x_{Fe_2O_3}}=K_1=3\cdot10^{-4},\quad x^3_{FeO}x_O/x_{Fe_3O_4}=K_2=2\cdot10^{-5},$$

$$G=1+x_{ZnO}+x_{FeO}+4x_{Fe_2O_3}+6x_{Fe_3O_4},\quad \sum_{i=1}^{5}x_i=1,$$

где $T^{F}_{ZnFe_2O_4}$, $\Delta S^{F}_{ZnFe_2O_4}$ — температура и энтропия конгруэнтного плавления соединения $ZnFe_2O_4$; x_i — концентрация соответствующих ассоциатов в жидкой фазе (мол. доли); x_1, x_2, x_3 — общая концентрация цинка, железа и кислорода в расплаве (ат. доли); K_1 и K_2 — константы диссоциации железосодержащих комплексов; индекс st относится к концентрациям ассоциатов при стехиометрическом составе жидкой фазы. В приведенных уравнениях предполагается, что весь имеющийся в расплаве цинк связан с кислородом.

Не представляет особых трудностей учесть и возможность диссоциации комплекса ZnO на элементарные компоненты. Однако определить параметры такого рода квазихимической реакции из исходных диаграмм состояния не представляется возможным. Действительно, высокотемпературная область диаграммы состояния Zn—O не изучена вследствие сильной сублимации компонентов соединения. Возможность поиска параметра диссоциации по данным о фазовых равновесиях в тройной системе также ограничена из-за наличия практически одной экспериментальной точки на диаграмме плавкости соединения. Исходя из высказанных соображений, приведенные уравнения не содержат параметров диссоциации цинксодержащего комплекса, а весь набор уравнений квазихимических реакций взаимосвязан только через параметры диссоциации комплексов железа. При определенных нами константах диссоциации в расплаве железо — кислород [4] значение $x^{st}_{ZnO}=0{,}4841$ мол. доли и $x^{st}_{Fe_2O_3}=0{,}27293$ мол. доли. Эти данные получены при совместном решении уравнений баланса ассоциатов по

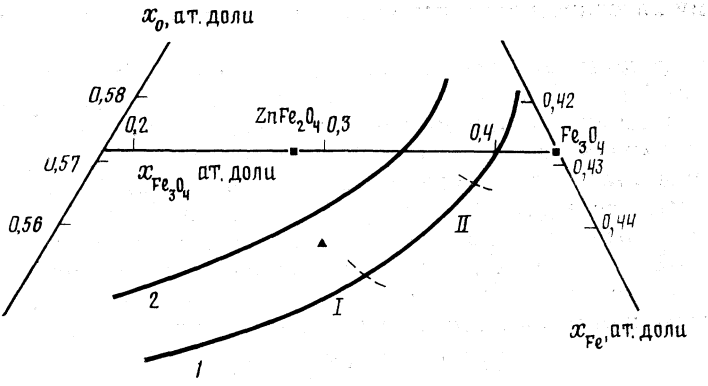


Рис. 1. Ликвидус системы цинк – железо – кислород в области образования шпинели: T=1800 (*1*), 2000 К (*2*); p_{O_2}=0,01 (I), 1 атм (II), треугольником обозначены экспериментальные данные [1]; квадратом обозначены составы конгруэнтно-плавящихся исходных соединений

отношению к общему содержанию компонентов при x_1=1/7 ат. доли и x_2= =2/7 ат. доли.

В литературе отсутствуют данные по тепловыделению при плавлении цинкового феррита. Поэтому в расчетах принималось, что энтропия плавления этого соединения равна энтропии плавления его структурного аналога — магнетита. Эта величина, согласно данным [5], составляет 17,64 э. е.

Подгоночным параметром в уравнениях (1) служила температура конгруэнтного плавления феррита цинка. В настоящее время отсутствуют данные об этом параметре. Поэтому его определение осуществлялось по единственной имеющейся экспериментальной точке, найденной в работе [1].

Соответствие эксперименту достигнуто при значении $T^F_{ZnFe_2O_4}$=2040 К.

По уравнениям (1) выполнен расчет поверхности ликвидуса, обеспечивающей кристаллизацию соединения $ZnFe_2O_4$ из собственного расплава. Изотермические сечения этой поверхности приведены на рис. 1. Как и следовало ожидать, по мере увеличения давления кислорода составы равновесных фаз смещаются в обогащенную кислородом область диаграммы состояния. Наши оценочные расчеты показывают, что стехиометрический феррит цинка плавится конгруэнтно при давлении кислорода на уровне 240 атм. Естественно, что выращивание материала из собственного расплава возможно и при существенно более низких давлениях кислорода. Однако скорость кристаллизации материала будет существенно ниже оптимальной из-за существенного возрастания кривизны поверхности ликвидуса при понижении температур кристаллизации. Действительно, только понижением температуры синтеза возможно уменьшить равновесное давление кислорода до технически осуществимых пределов.

Экспериментальные данные [2, 3] показывают, что магнетит и гаусманит образуют при высоких температурах непрерывный ряд твердых растворов. Прежде чем анализировать экспериментальные данные по фазовым равновесиям в оксидных системах при высоких температурах, необходимо отметить, что кислородосодержащий расплав интенсивно взаимодействует с газовой средой. Иными словами, это означает, что раскисление или окисление жидкой фазы за счет обмена по кислороду с собственным

паром должно описываться в рамках теории неконсервативных систем. В этом случае нет никаких гарантий, что комплекс высокотемпературных измерений составов сосуществующих фаз [1—3] соответствует квазибинарным сечениям диаграммы состояния. Поэтому представленные экспериментальные данные рассматривались лишь как изобарические сечения диаграммы состояния. Очевидно, что при относительно низких температурах твердофазного синтеза ферритов составы контактирующих фаз могут представляться вдоль линии квазибинарного разреза. Действительно, при низких температурах массообмен между газовой и твердой фазами незначителен из-за очень малого парциального давления кислорода.

Подтверждением существенного изменения состава расплава в зависимости от давления кислорода служат наши расчетные данные, показывающие, что при вариации давления от 0,01 до 10 атм содержание кислорода в жидкой фазе возрастает от 0,563 до 0,572 ат. доли. Такой результат является количественным обоснованием необходимости рассматривать данные работ [1—3] как зависимости температуры плавления материала от давления кислорода в системе.

Согласно теории фазовых равновесий, составы сосуществующих фаз при образовании трехкомпонентного твердого раствора $[Mn_3O_4]_y[Fe_3O_4]_{1-y}$ связаны уравнениями [4, 6]

$$\Delta S^F_{Mn_3O_4}(T^F_{Mn_3O_4}-T)+RT\ln\frac{x_{Mn_3O_4}}{x^{st}_{Mn_3O_4}}=RT\ln y+\alpha^s_{Mn-Fe}(1-y)^2,$$

$$\Delta S^F_{Fe_3O_4}(T^F_{Fe_3O_4}-T)+RT\ln x_{Fe_3O_4}/x^{st}_{Fe_3O_4}=RT\ln(1-y)+\alpha^s_{Mn-Fe}y^2,$$

$$x_1F-x_{MnO}-2x_{Mn_2O_3}-3x_{Mn_3O_4}=0,$$

$$x_2F-x_{FeO}-2x_{Fe_3O_4}-3x_{Fe_3O_4}=0,$$

$$F=1+x_{MnO}+x_{FeO}+4(x_{Fe_2O_3}+x_{Mn_2O_3})+6(x_{Mn_3O_4}+x_{Fe_3O_4}),\qquad \sum_{i=1}^{7}x_i=1,$$

где T_i^F и ΔS_i^F — температура и энтропия плавления соответствующих соединений; y — мольная доля гаусманита в твердой фазе; x_1, x_2, x_3 — общее содержание Mn, Fe, O в жидкой фазе (ат. доли).

Последний комплекс выражений, как и предыдущий, отражает условие сохранения массы компонентов при их комплексообразовании совместно с условиями фазового равновесия. Эти уравнения записаны в предположении наличия в расплаве трех видов составов ассоциатов марганца и железа.

Как следует из приведенных уравнений и комплекса термодинамических данных по бинарным системам, единственным подгоночным параметром является энергия смешения металлов в анионной подрешетке твердого раствора α^s_{Mn-Fe}. Ее значение найдено при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных по зависимости температуры плавления материала от давления кислорода. При этом предпочтение отдавалось экспериментальным результатам работы [2] с учетом высказанных ранее соображений о формах представления диаграмм состояния оксидных систем. Наилучшее соответствие эксперименту наблюдается при $\alpha^s_{Fe-Mn}=-7000$ кал/моль.

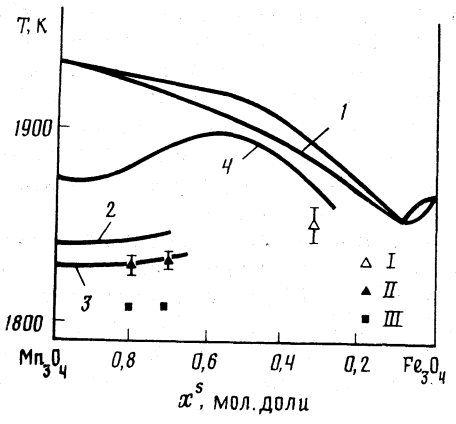


Рис. 2

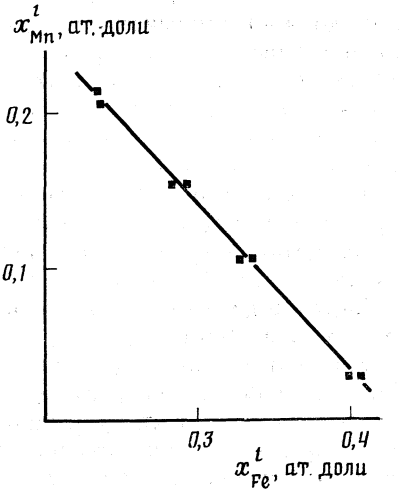


Рис. 3

Рис. 2. Квазибинарный разрез диаграммы состояния (*1*) и зависимости температуры плавления твердого раствора в системе Mn—Fe—O от состава при давлениях кислорода 0,21 (*2*), 0,1 (*3*), 1 атм (*4*); I, II, III – экспериментальные данные [1], [2], [3] соответственно

Рис. 3. Состав жидкой фазы в системе Mn—Fe—O при парциальном давлении кислорода 1 атм и температуре 1600° С, точки – экспериментальные данные [8]

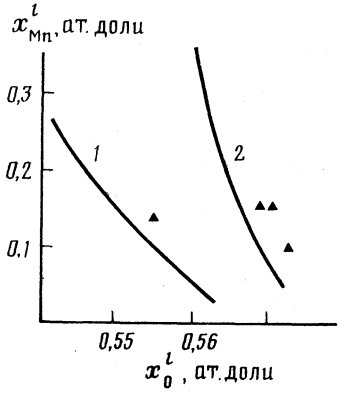


Рис. 4. Состав жидкой фазы в системе Mn—Fe—O при давлениях кислорода 0,01 (*1*), 1 атм (*2*); точки – экспериментальные данные [8]

На рис. 2 приведены результаты расчета зависимости температуры плавления твердого раствора $Mn_uFe_{3-u}O_4$ от его состава при различных давлениях кислорода. Экспериментальные данные [2, 3] представляются не совсем достоверными для всего рассматриваемого диапазона составов. Действительно, наблюдается явное противоречие этих результатов и данных [7] в области составов, прилегающих к магнетиту. Опубликованные результаты отличаются даже по зависимости температуры плавления магнетита от давления кислорода. Согласно [7], магнетит плавится конгруэнтно при давлении кислорода 0,057 атм, тогда как данные [2, 3] соответствуют давлению в системе на уровне 1 атм. Поэтому в настоящей работе в анализе были приняты во внимание экспериментальные точки диаграммы состояния [2, 3], расположенные вблизи гаусманита. В целом в этом диапазоне составов наблюдается неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных (рис. 2).

Более надежная информация о фазовых равновесиях в рассматриваемой системе приведена в работе [8], где изучен состав расплава Mn—Fe—O при различных давлениях кислорода. Результаты выполненного расчета совместно с экспериментальными данными приведены на рис. 3, 4. Как следует из рис. 3, 4, наблюдается достаточно хорошее соответствие расчетов эксперименту. Такой результат является подтверждением применимости теории идеальных ассоциированных растворов с повышенным числом комплексов для описания фазовых равновесий в оксидных системах.

Полученные термодинамические данные позволяют рассчитать любые сечения диаграммы состояния системы. В частности, на рис. 2 приведены данные по квазибинарному разрезу диаграммы состояния. Как следует из рис. 2, на диаграмме существует явно выраженный минимум по температуре плавления, соответствующий составу твердого раствора вблизи $MnFe_2O_4$. Такая форма теоретической линии поверхности равновесий является следствием сложного характера взаимодействия в жидкой фазе, обусловленного различием раскисляющих способностей железа и марганца. В рассматриваемой модели это отражается в различии значений констант диссоциации комплексов железа и марганца. В целом квазибинарный разрез диаграммы характеризуется малой величиной температурного расстояния между ликвидусом и солидусом. Это значение не превышает 20 К. Иными словами, коэффициенты распределения компонентов в системе близки к единице, и поэтому получение однородных по составу монокристаллов из жидкой фазы не должно представлять особо сложную технологическую задачу.

Список литературы

1. *Berben Th. Y., Perduijn D. Y.* // Proceeding Inter. Conference Sept.-Octob. Japan. 1980.
2. *Muan A., Somiya S.* // Americ. J. of Sci. 1962. V. 260. P. 230.
3. *Van Hook H. Y., Keith M. L.* // Amer. Mineralog. 1958. V. 43. P. 69.
4. *Москвин П. П., Саенко Н. В., Кузнецов В. В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3196.
5. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.
6. *Szapiro S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 279.
7. *Darken L. S., Gurry R. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 798.
8. *Gurry R. W., Darken L. S.* // Ibid. Soc. 1950. V. 72. P. 3906.

Поступила в редакцию
12.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.123.3

© 1991 г.

Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ

III. ФОРМА БИНОДАЛЕЙ И РАСПОЛОЖЕНИЕ НОД

Для случая однократного вырождения матрицы устойчивости выведены дифференциальные уравнения касательных к бинодалям в критических точках различных типов и показано, что во всех случаях в их окрестностях ноды жидкость – жидкость параллельны друг другу.

Настоящее сообщение является продолжением работ [1, 2], где был предложен новый метод термодинамического исследования критических явлений и установлены возможные типы критических точек в тройных системах жидкость – жидкость для случая однократного и полного вырождения матрицы устойчивости.

Допустим, что в тройной системе при постоянных давлении и температуре молярный термодинамический потенциал Гиббса ζ в окрестности некоторого исходного состояния является аналитической функцией своих аргументов. Тогда справедливы следующие разложения:

$$\zeta^{(2)}=\zeta^{(1)}+\sum_{i}^{2}\zeta_i^{(1)}h_i+\frac{1}{2!}\sum_{ij}^{2}\zeta_{ij}^{(1)}h_ih_j+\ldots, \qquad (1)$$

$$\zeta_i^{(2)}=\zeta_i^{(1)}+\sum_{j}^{2}\zeta_{ij}^{(1)}h_j+\frac{1}{2!}\sum_{jl}^{2}\zeta_{ijl}^{(1)}h_jh_l+\ldots, \qquad (2)$$

где

$$\zeta_{ij\ldots z}^{(r)}\equiv\left(\frac{\partial^m\zeta}{\partial x_i\,\partial x_j\ldots\partial x_z}\right)_{p,T}^{(r)}, \qquad h_s\equiv x_s^{(2)}-x_s^{(1)}, \qquad (3)$$

p – давление, T – температура; x_i – молярная доля i-го компонента, верхние индексы r (r=1,2) относятся к сосуществующим фазам.

Поскольку фазы находятся в равновесии друг с другом, то в разложениях (1) и (2)

$$\zeta^{(2)}=\zeta^{(1)}+\sum_{i}^{2}\zeta_i^{(1)}h_i \text{ и } \zeta_i^{(1)}=\zeta_i^{(2)}. \qquad (4)$$

Подставив формулы (4) в выражение (1) и (2), получим

$$\frac{1}{2!}\sum_{ij}^{2}\zeta_{ij}^{(1)}h_ih_j+\frac{1}{3!}\sum_{ijl}^{2}\zeta_{ijl}^{(1)}h_ih_jh_l+\frac{1}{4!}\sum_{ijlr}^{2}\zeta_{ijlr}^{(1)}h_ih_jh_lh_r+\ldots=0, \qquad (5)$$

$$\sum_{j}^{2} \zeta_{ij}^{(1)} h_j + \frac{1}{2!} \sum_{jl}^{2} \zeta_{ijl}^{(1)} h_j h_l + \frac{1}{3!} \sum_{jlr}^{2} \zeta_{ijlr}^{(1)} h_j h_l h_r + \ldots = 0. \qquad (6)$$

Разложим в окрестности исходного состояния величины $\zeta_{ij\ldots z}^{(1)}$ в ряды по приращениям молярных долей компонентов. При этом для упрощения обозначений здесь и в дальнейшем опустим индексы, относящиеся к 1-й фазе. Тогда будем иметь

$$\zeta_{ij}' = \zeta_{ij} + \sum_{l}^{2} \zeta_{ijl} \Delta x_l + \frac{1}{2!} \sum_{lr}^{2} \zeta_{ijlr} \Delta x_l \Delta x_r + \ldots, \qquad (7)$$

$$\zeta_{ijl}' = \zeta_{ijl} + \sum_{r}^{2} \zeta_{ijlr} \Delta x_r + \frac{1}{2!} \sum_{rs}^{2} \zeta_{ijlrs} \Delta x_r \Delta x_s + \ldots, \qquad (8)$$

где величины $\zeta_{ij\ldots z}$ и $\zeta'_{ij\ldots z}$ отвечают соответственно исходному и примыкающему к нему состояниям.

Подставив соотношения (7) и (8) в формулы (5) и (6), получим

$$\frac{1}{2!} \sum_{ij}^{2} \zeta_{ij} h_i h_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijl}^{2} \zeta_{ijl} (h_i h_j h_l + 3 h_i h_j \Delta x_l) +$$

$$+ \frac{1}{4!} \sum_{ijlr}^{2} (h_i h_j h_l h_r + 4 h_i h_j h_l \Delta x_r + 6 h_i h_j \Delta x_l \Delta x_r) + \ldots = 0, \qquad (9)$$

$$\sum_{j}^{2} \zeta_{ij} h_j + \frac{1}{2!} \sum_{jl}^{2} \zeta_{ijl} (h_j h_l + 2 h_j \Delta x_l) +$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_{jlr}^{2} \zeta_{ijlr} (h_j h_l h_r + 3 h_j h_l \Delta x_r + 3 h_j \Delta x_l \Delta x_r) + \ldots = 0. \qquad (10)$$

Воспользуемся теперь предложенным в [1] математическим аппаратом. Применив линейное ортогональное преобразование к переменным x_i, приводящее матрицу $\|\zeta_{ij}\|$ к диагональному виду, перейдем от старых переменных x_i, $\zeta_{ij\ldots z}$ и h_i к новым, обозначив их соответственно ξ_i, $\tilde{\zeta}_{ij\ldots z}$ и $\tilde{h}_i$.

Предположим, что исходное состояние лежит на границе устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Тогда, в соответствии с [3]:

$$\begin{vmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} \\ \zeta_{12} & \zeta_{22} \end{vmatrix} = 0, \qquad (11)$$

и, следовательно:

$$\begin{vmatrix} \tilde{\zeta}_{11} & 0 \\ 0 & \tilde{\zeta}_{22} \end{vmatrix} = 0. \qquad (12)$$

Рассмотрим только случай однократного вырождения матрицы $\|\tilde{\xi}_{ij}\|$, когда

$$\tilde{\xi}_{11}=0, \quad \tilde{\xi}_{22}>0. \tag{13}$$

Отметим, что при первом из условий (13) величина $\tilde{\zeta}_{22}$ не может быть меньше нуля. Иначе, в противоречии с критериями устойчивости [3], вторая вариация термодинамического потенциала Гиббса в исходном состоянии также будет отрицательной. Укажем также, что случай, когда $\tilde{\zeta}_{11}>0$ и $\tilde{\zeta}_{22}=0$, сводится к предыдущему перенумерацией компонентов.

На основании выражений (9) и (13) справедливо

$$\frac{1}{2!}\tilde{\zeta}_{22}\hbar_2^2+\frac{1}{3!}\sum_{ijl}^{2}\tilde{\zeta}_{ijl}(\hbar_i\hbar_j\hbar_l+3\hbar_i\hbar_j\Delta\xi_l)+$$

$$+\frac{1}{4!}\sum_{ijlr}^{2}\tilde{\zeta}_{ijlr}(\hbar_i\hbar_j\hbar_l\hbar_r+4\hbar_i\hbar_j\hbar_l\Delta\xi_r+6\hbar_i\hbar_j\Delta\xi_l\Delta\xi_r)+\ldots=0. \tag{14}$$

Из соотношения же (10) и условия (13) при $i=1,2$ соответственно следует, что

$$\frac{1}{2!}\sum_{jl}^{2}\tilde{\zeta}_{1jl}(\hbar_j\hbar_l+2\hbar_j\Delta\xi_l)+\frac{1}{3!}\sum_{jlr}^{2}\tilde{\zeta}_{ijlr}(\hbar_j\hbar_l\hbar_r+3\hbar_j\hbar_l\Delta\xi_r+3\hbar_j\Delta\xi_l\Delta\xi_r)+\ldots=0 \tag{15}$$

и

$$\tilde{\zeta}_{22}\hbar_2+\frac{1}{2!}\sum_{jl}^{2}\tilde{\zeta}_{2jl}(\hbar_j\hbar_l+2\hbar_j\Delta\xi_l)+$$

$$+\frac{1}{3!}\sum_{jlr}^{2}\tilde{\zeta}_{2jlr}(\hbar_j\hbar_l\hbar_r+3\hbar_j\hbar_l\Delta\xi_r+3\hbar_j\Delta\xi_l\Delta\xi_r)+\ldots=0. \tag{16}$$

Вычтя из умноженного на два уравнения (14) выражения (15) и (16), домноженные соответственно на $\hbar_1$ и $\hbar_2$, получим

$$\sum_{ijl}^{2}\tilde{\zeta}_{ijl}\hbar_i\hbar_j\hbar_l+\frac{1}{2!}\sum_{ijlr}^{2}\tilde{\zeta}_{ijlr}(\hbar_i\hbar_j\hbar_l\hbar_r+2\hbar_i\hbar_j\hbar_l\Delta\xi_r)+\ldots=0. \tag{17}$$

Предположим, что исходное состояние, лежащее на границе устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, является критическим. Тогда, поскольку в рассматриваемой точке $\hbar_i=0$, для ее окрестности справедливы следующие разложения:

$$\hbar_i=d\hbar_i/d\xi_i\,\Delta\xi_i+\frac{1}{2!}\,d^2\hbar_i/d\xi_1^2\,\Delta\xi_1^2+\ldots, \tag{18}$$

$$\Delta\xi_2=d\xi_2/d\xi_1\,\Delta\xi_1+\frac{1}{2!}\,d^2\xi_2/d\xi_1^2\,\Delta\xi_1^2+\ldots. \tag{19}$$

Отметим, что далее все величины $\tilde{\zeta}_{ij\ldots z}$ относятся именно к критической точке. Допустим, что

$$\tilde{\zeta}_{112}\neq 0. \tag{20}$$

Физический смысл выражения (20) был подробно рассмотрен в [1].

Учтя в уравнении (15) лишь члены 2-го порядка малости, подставив в него формулы (18) и (19), а также приняв во внимание, что при условии (13) [1]

$$\tilde{\zeta}_{111}=0, \tag{21}$$

будем иметь

$$\tilde{\zeta}_{112}\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\frac{d\tilde{h}_2}{d\xi_1}+\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}+\frac{d\tilde{h}_2}{d\xi_1}\right)+\frac{1}{2}\tilde{\zeta}_{122}\left[\left(\frac{d\tilde{h}_2}{d\xi_1}\right)^2+2\frac{d\tilde{h}_2}{d\xi_1}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right]=0. \tag{22}$$

На основании соотношений (16), (18) и (19) с точностью до линейных по $\Delta\xi_1$ членов справедливо

$$\tilde{\zeta}_{22}d\tilde{h}_2/d\xi_1=0. \tag{23}$$

Отсюда, приняв во внимание второе из выражений (13), можно записать

$$d\tilde{h}_2/d\xi_1=0. \tag{24}$$

Согласно формуле (24), очевидно, что в окрестности критической точки проекция ноды на ось $0\xi_2$ не изменяется при изменении ξ_1. Поскольку наряду с этим в критической точке $\tilde{h}_2=0$, то можно утверждать, что вблизи от нее ноды жидкость — жидкость параллельны друг другу и оси $0\xi_1$. Этот результат для бинодалей, имеющих одну касательную в критической точке, иным путем был получен ранее в монографии [4].

Совместное рассмотрение уравнений (22) и (24) приводит к выражению

$$\tilde{\zeta}_{112}d\tilde{h}_1/d\xi_1 d\xi_2/d\xi_1=0. \tag{25}$$

Естественно, что при $d\xi_1\neq 0$ в общем случае $d\tilde{h}_1\neq 0$. Поэтому, в соответствии с формулами (24) и (25) и условием (20), справедливо

$$d\xi_2/d\xi_1=0. \tag{26}$$

Выражение (26) позволяет утверждать, что ветвь бинодали, соответствующая 1-й фазе, в критической точке касается оси $0\xi_1$. Поскольку аналогичное рассмотрение может быть проведено и в переменных 2-й фазы, то очевидно наличие двухсторонней касательной в указанной точке. Из уравнений (24) и (26) и изложенного выше следует, что в критической точке, отвечающей условиям (13) и (20), предельное положение ноды жидкость — жидкость совпадает с касательной к изотерме — изобаре двухфазного равновесия. Это положение было сформулировано ранее в работе [4].

Сохранив в разложении (16) члены 2-го порядка малости по $\Delta\xi_1$ и использовав формулы (18), (19), (24) и (26), после элементарных преобразований будем иметь

$$\tilde{\zeta}_{22}\frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1{}^2}+\tilde{\zeta}_{112}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}+2\right)=0. \tag{27}$$

Ограничившись в уравнении (17) членами 3-го порядка малости по $\Delta\xi_1$ и подставив в него равенства (18), (21) и (24), получим тождество $0=0$.

Сохранив же в формуле (17) члены 4-го порядка малости и воспользовавшись соотношениями (18) и (19), нетрудно установить, что

$$\tilde{\zeta}_{112}\frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1^2}+\frac{1}{2}\tilde{\zeta}_{1111}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}+2\right)=0. \tag{28}$$

Рассмотрев выражения (27) и (28) совместно как систему двух линейных уравнений относительно $d^2\tilde{h}_2/d\xi_1^2$ и $d\tilde{h}_1/d\xi_1[d\tilde{h}_1/d\xi_1+2]$, получим

$$d^2\tilde{h}_2/d\xi_1^2=0 \tag{29}$$

и

$$d\tilde{h}_1/d\xi_1=-2. \tag{30}$$

Из равенства (30) следует, что в окрестности критической точки, отвечающей условиям (13) и (20), изотерма — изобара двухфазного равновесия является симметричной. Этот же результат, но совершенно иным способом был установлен в работе [4].

В соответствии с соотношениями (19) и (26) для окрестности критической точки можно записать

$$\Delta\xi_2=\frac{1}{2}\frac{d^2\xi_2}{d\xi_1^2}(\Delta\xi_1)^2+\ldots. \tag{31}$$

Таким образом, в непосредственной близости от критической точки в рассматриваемом случае бинодаль имеет близкую к параболической форму.

Предположим теперь, что наряду с выражениями (13) выполняется также равенство

$$\tilde{\zeta}_{112}=0. \tag{32}$$

Согласно [1], с физической точки зрения здесь имеет место либо контакт двух бинодалей критическими точками, либо критическая точка является точкой возврата, либо, наконец, изолированной критической точкой. Естественно, что в 3-м случае сама постановка вопроса о форме бинодали лишена смысла и поэтому он исключен из дальнейшего рассмотрения. Совершенно очевидно, что и при условии (32) справедлива формула (24).

Учтя в разложении (15) члены 3-го порядка малости и равенство (32), получим

$$3\tilde{\zeta}_{122}\frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1^2}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}+\tilde{\zeta}_{1111}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\left[\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\right)^2+3\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}+3\right]+$$
$$+3\tilde{\zeta}_{1112}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}+2\right)+3\tilde{\zeta}_{1122}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^2=0. \tag{33}$$

Сохранив в соотношении (16) члены 2-го порядка малости и приняв во внимание (32), будем иметь

$$\frac{1}{2}\tilde{\zeta}_{22}\frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1^2}+\tilde{\zeta}_{122}\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}=0. \tag{34}$$

Разложение же (17) с учетом членов 4-го порядка малости и формулы (32) запишется таким образом:

$$\tilde{\zeta}_{1111}\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}+2\right)+2\tilde{\zeta}_{1112}\frac{d\xi_2}{d\xi_1}=0. \tag{35}$$

Выражения (33)—(35) представляют систему трех уравнений относительно $d\tilde{h}_1/d\xi_1$; $d\xi_2/d\xi_1$ и $d^2\tilde{h}_2/d\xi_1^2$. Нетрудно установить, что ее решения имеют следующий вид:

$$\left(\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\right)_{1,2} = \frac{-6(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})\pm 2[3(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})]^{1/2}}{3(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})+\tilde{\xi}_{1111}}, \tag{36}$$

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)_{1,2} = -\frac{\tilde{\xi}_{1111}}{\tilde{\xi}_{1112}}\,\frac{\tilde{\xi}_{1111}\pm[3(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})]^{1/2}}{3(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})+\tilde{\xi}_{1111}}, \tag{37}$$

$$\left(\frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1^2}\right)_{1,2} = -\frac{2\tilde{\xi}_{122}}{\tilde{\xi}_{22}}\,\frac{d\tilde{h}_1}{d\xi_1}\,\frac{d\xi_2}{d\xi_1}, \tag{38}$$

где

$$\alpha \equiv \left(\frac{\tilde{\xi}_{1111}}{\tilde{\xi}_{1112}}\right)^2\left(\tilde{\xi}_{1122}-\frac{2\tilde{\xi}_{122}^2}{\tilde{\xi}_{22}}\right). \tag{39}$$

Формула (37) определяет значения двух тангенсов углов наклона касательных к ветвям бинодали. Из равенства (37) вытекает, что если

$$\alpha \equiv \tilde{\xi}_{1111}, \tag{40}$$

то

$$d\xi_2/d\xi_1 = -\tilde{\xi}_{1111}/\tilde{\xi}_{1112}. \tag{41}$$

С другой стороны, подставив соотношение (40) в выражение (39), получим

$$\tilde{\xi}_{1111}(\tilde{\xi}_{1122}-2\tilde{\xi}_{122}^2/\tilde{\xi}_{22})-\tilde{\xi}_{1112}^2=0. \tag{42}$$

Формула (41) указывает на то, что в рассматриваемом случае в критической точке имеется лишь одна касательная к изотерме — изобаре расслаивания. Этот результат совпадает с установленным в работе [1], где было показано, что при условиях (32) и (42) критическая точка является точкой возврата с одной касательной к обеим ветвям бинодали. Поскольку в данном случае $d\xi_2/d\xi_1 \neq 0$, то из разложения (19) следует, что в окрестности критической точки этого вида изотерма — изобара имеет форму, близкую к линейной.

Отметим также, что, как вытекает из выражения (24), в окрестностях критических точек рассмотренных типов ноды жидкость — жидкость по-прежнему параллельны друг другу.

Разложив в ряд $d\tilde{h}_2'/d\xi_1$ в окрестности критической точки, получим

$$\frac{d\tilde{h}_2'}{d\xi_1} = \frac{d\tilde{h}_2}{d\xi_1} + \frac{d^2\tilde{h}_2}{d\xi_1^2}\Delta\xi_1 + \ldots. \tag{43}$$

Очевидно, что если выполняется условие (20), т. е. справедливо равенство (29), то $d\tilde{h}_2'/d\xi_1$, согласно формуле (24), равна нулю в некоторой окрестности критического состояния, определяемой линейным по $\Delta\xi_1$ членом.

Если же справедливо выражение (32), то в соответствии с уравнениями (36)—(38) величина $d^2\tilde{h}_2/d\xi_1^2$ отлична от нуля и, следовательно, из

разложения (43) и равенства (24) вытекает, что параллельность нод в окрестности критической точки имеет место в более узкой области, по сравнению с предыдущим случаем.

Список литературы

1. *Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1109.
2. *Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1115.
3. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.: Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 415.
4. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов
Ленинград

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
4.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.123.3

© 1991 г.

Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ

IV. ФОРМА БИНОДАЛИ И СПИНОДАЛИ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ В СЛУЧАЕ ОДНОКРАТНОГО ВЫРОЖДЕНИЯ МАТРИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ

Установлено, что в случае однократного вырождения матрицы устойчивости бинодаль и спинодаль могут иметь как общую касательную, так и претерпевать излом без касания их соответствующих ветвей.

Согласно [1], при постоянных давлении и температуре на границе устойчивости трехкомпонентной системы относительно непрерывных изменений состояния выполняется условие

$$\Delta_2 \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} \\ \zeta_{12} & \zeta_{22} \end{vmatrix} = 0, \qquad (1)$$

где

$$\zeta_{ij\ldots z} \equiv \left(\frac{\partial^m \zeta}{\partial x_i \, \partial x_j \ldots \partial x_z} \right)_{p,T}, \qquad (2)$$

p — давление, T — температура, x_i — молярная доля i-го компонента, ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса.

По аналогии с работой [2], введем новые переменные состава ξ_p, удовлетворяющие соотношениям

$$\xi_p = \sum_{i=1}^{2} C_{pi} x_i, \qquad (3)$$

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 [3], всегда возможно. Тогда формула (1) примет вид

$$\tilde{\Delta}_2 \equiv \tilde{\zeta}_{11} \tilde{\zeta}_{22} = 0, \qquad (4)$$

где

$$\tilde{\zeta}_{ij\ldots z} \equiv \left(\frac{\partial^m \zeta}{\partial \xi_i \, \partial \xi_j \ldots \partial \xi_z} \right)_{p,T}. \qquad (5)$$

Из выражения (4) вытекает следующее дифференциальное уравнение спинодальной кривой, являющееся границей устойчивости относительно

непрерывных изменений состояния:

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)_{p,T,s} = -\left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_1}\right)_{p,T,\xi_2} \Big/ \left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_2}\right)_{p,T,\xi_1}. \quad (6)$$

Нижний индекс «s» при производной, стоящей в левой части равенства (6), указывает на то, что дифференцирование проводится вдоль спинодали. На основании формулы (4) справедливо

$$\left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_1}\right)_{p,T,\xi_2} = \tilde{\xi}_{11}\tilde{\xi}_{122}+\tilde{\xi}_{111}\tilde{\xi}_{22}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_2}\right)_{p,T,\xi_1} = \tilde{\xi}_{11}\tilde{\xi}_{222}+\tilde{\xi}_{112}\tilde{\xi}_{22}, \quad (8)$$

Предположим, что матрица $\{\tilde{\xi}_{ij}\}$ в критической точке вырождена однократно. Тогда компоненты системы всегда можно пронумеровать таким образом, чтобы выполнялось следующее условие:

$$\tilde{\xi}_{11}=0,\ \tilde{\xi}_{22}>0. \quad (9)$$

Кроме того, согласно [2], в рассматриваемом случае

$$\tilde{\xi}_{111}=0. \quad (10)$$

Допустим, что

$$\tilde{\xi}_{112}\neq 0. \quad (11)$$

В соответствии с [4], при справедливости условий (9) и (11) в критической точке бинодали

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T} = 0, \quad (12)$$

где производная, стоящая в левой части, характеризует форму изотермы — изобары расслаивания.

С другой стороны, на основании выражений (6)—(11) для критической точки спинодали справедливо уравнение

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T,s} = 0. \quad (13)$$

Сопоставив (12) и (13), легко заметить, что в критической точке рассмотренного типа (т. е. при выполнении условий (9)—(11)) спинодаль и бинодаль имеют общую касательную. Этот же результат подчеркнем, как единственно возможный, ранее другим способом был получен в монографии [5].

Предположим теперь, что справедливы выражения (9), (10) и

$$\tilde{\xi}_{112}=0. \quad (14)$$

Физический смысл соотношения (14) был подробно обсужден в работах [2, 4]. Тогда, как следует из формулы (7) и (8), правая часть уравнения (6) превращается в неопределенность вида «0/0». Использовав правило Лопиталя, получим

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,\,T,\,s} = -\lim_{\xi_i\to\xi_i^{(k)}} \left\{\left[\frac{d}{d\xi_1}\left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_1}\right)_{p,\,T,\,\xi_2}\right] \Big/ \left[\frac{d}{d\xi_1}\left(\frac{\partial\tilde{\Delta}_2}{\partial\xi_2}\right)_{p,\,T,\,\xi_1}\right]\right\}. \quad (15)$$

Проведя дифференцирование в числителе и знаменателе правой части выражения (15), приняв во внимание равенства (10) и (14), а также учтя известные теоремы теории пределов [6], можно установить, что

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T,s} = -\frac{\tilde{\xi}_{1111}+\tilde{\xi}_{1112}(d\xi_2/d\xi_1)^{(k)}_{p,T,s}}{\tilde{\xi}_{1112}+\tilde{\xi}_{1122}(d\xi_2/d\xi_1)^{(k)}_{p,T,s}}. \qquad (16)$$

На основании формулы (16) справедливо

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T,s} = -\frac{\tilde{\xi}_{1112}\pm(\tilde{\xi}^2_{1122}-\tilde{\xi}_{1122}\tilde{\xi}_{1111})^{1/2}}{\tilde{\xi}_{1222}} \qquad (17)$$

С другой стороны, в работе [4] было показано, что на бинодали для критической точки рассматриваемого типа

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T} = -\frac{\tilde{\xi}_{1111}}{\tilde{\xi}_{1112}}\,\frac{\tilde{\xi}_{1111}\pm[3(\alpha-\tilde{\xi}_{1111})]^{1/2}}{(3\alpha-\tilde{\xi}_{1111})+\tilde{\xi}_{1111}}, \qquad (18)$$

где

$$\alpha \equiv \left(\frac{\tilde{\xi}_{1111}}{\tilde{\xi}_{1112}}\right)^2\left(\tilde{\xi}_{1122}-\frac{2\tilde{\xi}^2_{122}}{\tilde{\xi}_{22}}\right). \qquad (19)$$

Согласно уравнениям (17) и (18), можно записать

$$\left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T,s} \neq \left(\frac{d\xi_2}{d\xi_1}\right)^{(k)}_{p,T}. \qquad (20)$$

В работе [2] было установлено, что при условии (14) в критической точке бинодаль претерпевает излом. Поэтому из выражений (17) и (18) вытекает, во-первых, что спинодаль в критической точке также должна иметь излом и, во-вторых, что соответствующие ветви бинодали и спинодали в указанной точке не касаются друг друга.

Список литературы

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 415.
2. *Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1109, 1115.
3. *Беллман Р.* Введение в теорию матриц. 2-е изд. М.: Наука. 1976. С. 351.
4. *Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1190.
5. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ. 1967.
6. *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

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422.4 : 541.183.5 : 546.735

© 1991 г.

Ищенко О. Б., Алексеева Н. В., Жданова К. П., Шмидт Ф. К.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА С Co-ЦЕОЛИТНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Методом ИК-спектроскопии показано, что оксид углерода на восстановленных катализаторах Co-НЦВМ адсорбируется с образованием нескольких типов поверхностных соединений. Обосновано их отнесение к поверхностным комплексам типа $Co^{2+}CO$, $Co^{1+}(CO)_2$, $Co^{\circ}(CO)_2$ и $Co^{\circ}CO$, стабильность которых зависит от степени восстановления образцов. Установлено, что добавка марганца в Co-НЦВМ способствует более легкому восстановлению кобальта. Сопоставлены адсорбционные и каталитические свойства обоих образцов (Co-НЦВМ и Co-Mn-НЦВМ) в синтезе углеводородов из CO и H_2.

Известно, что Co-содержащие высококремнеземные цеолиты являются активными катализаторами синтеза углеводородов C_1—C_{10} из CO и H_2 [1, 2]. Данная работа является продолжением наших исследований активных центров Co-содержащего высококремнеземного цеолита по адсорбции CO и H_2 вакуумным объемным методом [3], в которой сопоставлены адсорбционные и каталитические свойства образцов Co-НЦВМ и Co-Mn-НЦВМ, поскольку добавка марганца влияет на селективность процесса Фишера — Тропша [4, 5].

Экспериментальная часть

Образцы 12% Co-НЦВМ и 6% Co-3% Mn-НЦВМ готовили методом пропитки цеолита НЦВМ ($SiO_2/Al_2O_3 \sim 30$, производства «Ангарскнефтеоргсинтез») по методике, описанной в [2]. Замес со связующим (30% Al_2O_3) проводили после нанесения металлов на цеолит. Адсорбцию CO и смеси ($CO+H_2$) изучали методом ИК-спектроскопии [3].

Образцы, прокаленные на воздухе при 500° С в течение 2 ч с последующим вакуумированием при 450° С в течение 2 ч, считали окисленными. Различную степень восстановления образцов в статических условиях получали, подавая на катализатор разное число порций H_2 (p=8 кПа, 500° С, 2 ч) с последующим вакуумированием при 500° С в течение 6 ч. Двухкратно и четырехкратно восстановленные образцы рассматривали как частично и наиболее полно восстановленные образцы, соответственно. Каталитические свойства образцов испытывали в проточной установке, исполь-

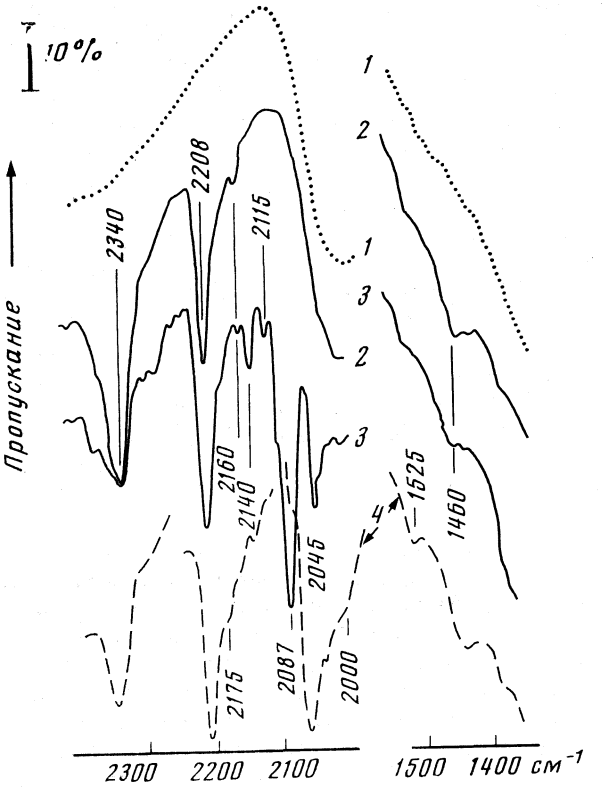


Рис. 1. ИК-спектры окисленного Co-НЦВМ (*1*), адсорбция CO, 300° C (*2*), адсорбция CO, 300° C на двухкратно восстановленном Co-НЦВМ (*3*), адсорбция CO, 200° C на четырехкратно восстановленном Co-НЦВМ (*4*)

зуя в качестве сырья ретурный газ состава $CO:H_2=1:2$, содержащий 3 об.% N_2 (производства «Ангарскнефтеоргсинтез»), подаваемый с объемной скоростью ($v_0=200$ ч$^{-1}$). Температуру синтеза меняли в интервале 200–400° C, давление – от 0,1 до 2,2 МПа. Предварительно катализаторы восстанавливали в токе H_2 при 500° C в течение 10 ч. Анализ газообразных углеводородов осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор – катарометр, газ-носитель – He) при комнатной температуре на колонках: молекулярные сита NaX, 1 м (анализ неорганических газов, CO), 20% гексадекана на сферохроме-1, 6 м (анализ газообразных углеводородов C_1-C_4), 1% сквалана на ТЗК, 2 м (определение CO_2). Жидкую фракцию углеводородов анализировали на хроматографе ЛХМ-72 (детектор – катарометр, газ-носитель – H_2) с колонкой 15% 1,2,3-*трис*-(β-цианэтокси)-пропан на хезасорбе, 3 м, 100° C.

Обсуждение результатов

Описанные в литературе экспериментальные результаты по исследованию адсорбции CO на окислах переходных металлов позволяют ориентировочно свести отнесение полос поглощения (п.п.) адсорбированного оксида углерода ν(CO) следующим образом: в области выше 2170 см$^{-1}$ – к комплексам $Me^{2+}CO$, 2120–2160 см$^{-1}$ – к $Me^{1+}CO$ и ниже 2100 см$^{-1}$ – к $Me^{\circ}CO$ [6, 7]. Наличие дублетов у соответствующих полос может быть приписано поглощению дикарбонилов $Me(CO)_2$ [6, 8].

Наблюдающиеся изменения в ИК-спектрах при адсорбции CO на Co-НЦВМ (рис. 1) зависят от степени окисления нанесенного металла. Так,

в спектре окисленного образца (кривая *2*) в результате адсорбции CO при 300° C наблюдаются интенсивные п. п. 2208 и 2370—2350 $см^{-1}$. Полосу поглощения 2208 $см^{-1}$ можно отнести в соответствии с принятой в литературе интерпретацией к адсорбции CO на ионах Co^{2+}. Такое отнесение подтверждают следующие факты: наиболее высокочастотное (ВЧ) положение этой полосы, наблюдающейся в спектре окисленного образца, которое может быть сопоставлено с образованием поверхностных ионных карбонилов типа $Me^{n+}CO$; быстрое уменьшение интенсивности этой полосы с откачкой, поскольку известно, что связь CO с Me^{2+} всегда слабее, чем с Me° [6].

Кроме того, на не восстановленном образце, а предварительно вакуумированном при 500° C, интенсивность п. п. 2208 $см^{-1}$ увеличивается с повышением температуры адсорбции от 25 до 300° C. Последнее связано, по-видимому, с увеличением числа центров Co^{2+}, образующихся при частичном восстановлении ионов Co^{3+} оксидом углерода в процессе адсорбции. Низкочастотное (НЧ) плечо у полосы 2208 $см^{-1}$ с непрерывным рядом плохо разрешенных п. п. в области 2208—2160 $см^{-1}$, изменяющихся в процессе восстановления, может характеризовать различную координационную ненасыщенность ионов Co^{2+} в зависимости от кислородного окружения.

Появление интенсивной п. п. 2340—2350 $см^{-1}$ связано с образованием в системе CO_2, очевидно, в результате взаимодействия CO с оксидом кобальта, поскольку в спектре имеются также еще и п. п. карбонатных поверхностных соединений (1460, 1525 $см^{-1}$), устойчивых до 400° C.

Адсорбция CO на сильно восстановленном образце при комнатной температуре вызывает появление тех же полос, что и на окисленном образце (рис. 1, кривая *4*), и кроме того очень интенсивной полосы в области 2050 $см^{-1}$. Поглощение этой полосы попадает в частотный интервал поглощения индивидуального карбонила Co [9]. Отнесение подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА) сильно восстановленного образца, показавших наличие в нем фазы Co° (d/n=2,04, дифрактометр «Дрон-3», излучение кобальтовое монохроматизированное). На невосстановленном образце Co° не обнаружен. Перечисленные аргументы позволяют отнести п. п. в области 2050 $см^{-1}$ к поверхностному монокарбонилу Co°CO.

При адсорбции CO на частично восстановленных образцах наблюдается более сложная картина: кроме отмеченных выше ВЧ- и НЧ-полос наблюдаются п. п. с промежуточными значениями частот — 2140, 2115, 2087 и 2045 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *3*). Максимумы этих полос при увеличении их интенсивности сдвигаются в сторону повышения частоты в интервалах 2113—2118, 2041—2050, 2075—2087 $см^{-1}$. Появление этих полос вызвано, вероятно, адсорбцией CO на более восстановленных, чем Co^{2+}, центрах, количество которых увеличивается с ростом температуры взаимодействия, о чем свидетельствует рост интенсивности полос. При этом в спектре частично восстановленного образца наиболее интенсивна п. п. 2087 $см^{-1}$, в спектре же более восстановленного образца — п. п. в области 2045—2050 $см^{-1}$ (рис. 1, кривые *3*, *4*). Характерно, что в спектрах частично восстановленных образцов проявляются два явно выраженных дублета полос: 2045, 2115 и 2087, 2140 $см^{-1}$ (рис. 2, *а*, кривая *2*). В процессе термической и вакуумной обработок в этих дублетах наблюдается симбатное изменение интенсивностей (рис. 2, *б*, кривые *а*, *b* и *с*, *d*). Согласно литературным данным по адсорбции CO [6, 8, 10], появление дублета обычно отвечает образованию поверхностного дикарбонила. Определение соотношения интен-

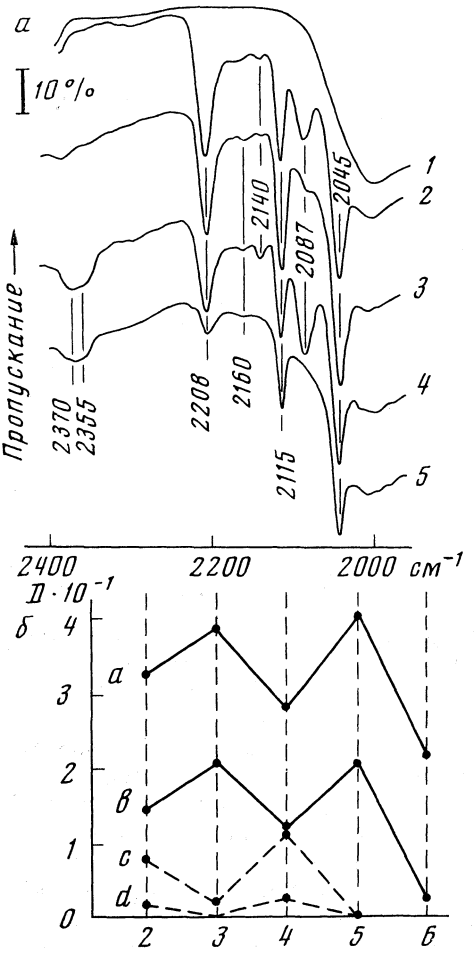


Рис. 2. ИК-спектры (*а*) адсорбции CO на двухкратно восстановленном Co-НЦВМ (*1* – Co-НЦВМ; *2* – адсорбция CO, 300° C, p=4 кПа; *3* – уменьшение давления CO до 0,7 кПа; *4* – добавление H_2 до p_{CO+H_2}=4 кПа, 250° C; *5* – десорбция 25° C; *6* – десорбция 100° C) и изменение оптических плотностей (*D*) п. п. 2045 (*a*), 2115 (*b*), 2087 (*c*) и 2140 $см^{-1}$ (*d*) в зависимости от условий эксперимента (*б*). Номера на оси абсцисс рис. 2, *б* соответствуют номерам спектров рис. 2, *а*

сивностей полос в дублетах — (более интенсивна — НЧ (ν_{as}), менее интенсивна — ВЧ(ν_s) [11], также служит признаком, подтверждающим образование дикарбонилов. Поскольку в спектрах сильно восстановленных образцов полосу в области 2050 $см^{-1}$ мы отнесли к поверхностному комплексу Co^0CO, естественно отнести синхронно изменяющуюся пару полос при 2045 и 2115 $см^{-1}$ с более интенсивной полосой 2045, близкой по положению к полосе при 2050 $см^{-1}$ в образцах, содержащих Co^0 (согласно данным РФА), к дикарбонильному комплексу $Co^0(CO)_2$.

Нестабильное поведение второй пары синхронно изменяющихся п. п. 2087 и 2140 $см^{-1}$ (обе полосы одновременно исчезают из спектра после десорбции за 1 мин при комнатной температуре или же с уменьшением давления CO в газовой фазе (рис. 2, *а*, кривая *3*)), а также промежуточное расположение их частот между частотами поверхностных комплексов

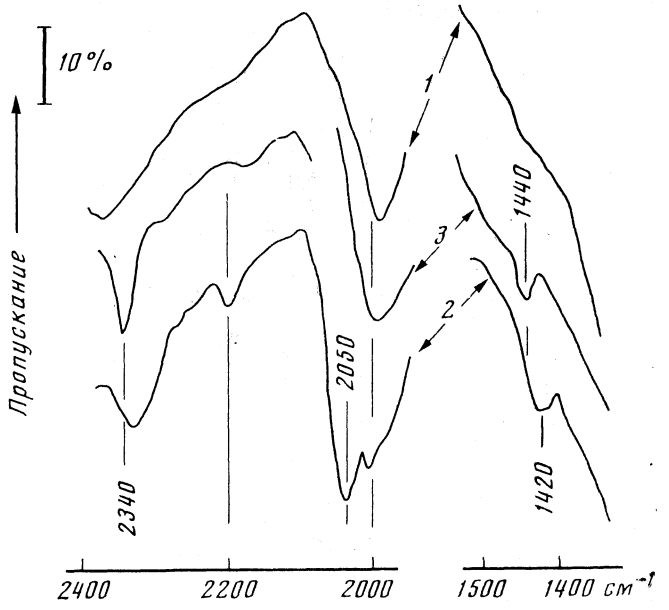


Рис. 3. ИК-спектры восстановленного Co-Mn-НЦВМ (*1*), после адсорбции CO, 300° C (*2*), адсорбция CO на Mn-НЦВМ, 300° C (*3*)

$Co^{\circ}(CO)_2$ (п. п. 2045 и 2115 $см^{-1}$) и $Co^{2+}CO$ (2208 $см^{-1}$) [6] дают основание отнести дублет п. п. 2087 и 2140 $см^{-1}$ к поверхностному комплексу CO на центрах Co^{1+} в виде $Co^{1+}(CO)_2$. Нестабильность Co^{1+} может быть результатом его диспропорционирования до Co° и Co^{2+}, поскольку одновременно с уменьшением интенсивности п. п. 2087 и 2140 $см^{-1}$, относящихся к $Co^{1+}(CO)_2$, увеличивается интенсивность п. п. 2045 и 2115 $см^{-1}$, относящихся к $Co^{\circ}(CO)_2$ (рис. 2, *б*). Произошедшие при этом изменения интенсивности п. п. 2208 $см^{-1}$ не представляется возможным проследить, так как с уменьшением давления CO в системе интенсивность п. п. 2208 $см^{-1}$ также уменьшается вследствие слабой адсорбции CO на центрах Co^{2+}. Очевидно, что комплексы с ионами Co^{1+} стабильны только в присутствии газовой фазы CO. Из рис. 2, *б* видно, что в перераспределении интенсивности между дублетами полос, характеризующими комплексы $Co^{1+}(CO)_2$ и $Co^{\circ}(CO)_2$, существует антибатная зависимость. Легкость переходов $Co^{1+}(CO_2)$ в $Co^{\circ}(CO)_2$ и наоборот обусловлена соответствующими электронными переходами и возможна только при наличии на поверхности катализатора ассоциированных ионов металла. Таким образом, ИК-спектры косвенно свидетельствуют об образовании ассоциатов Co на поверхности частично восстановленных образцов Co-НЦВМ.

С целью выяснения влияния введения добавки марганца в Co-содержащий катализатор Co-НЦВМ на активные центры поверхности были изучены спектры CO, адсорбированного на катализаторе 6% Co—3% Mn-НЦВМ (рис. 3). Как видно из рисунка, на образце Mn-НЦВМ (спектр *3*) CO адсорбируется только в виде соединений карбонатного типа с п. п. 1440, 1580, 1620 $см^{-1}$, образование которых происходит благодаря добавке Mn, так как в спектре исходного цеолита НЦВМ их нет [3]. В спектрах образца Co-Mn-НЦВМ, восстановленного последовательно в течение 2-х, 4-х ча-

сов, а также просто вакуумированного при 500° С в течение 6 ч, наблюдается интенсивная п. п. в области 2050 $см^{-1}$ и менее интенсивное плечо в области 2000 $см^{-1}$ (кривая *2*). В спектрах образца Со-НЦВМ эти полосы появляются только после его многократного восстановления. Отсутствие синхронности в поведении п. п. 2050 и 2000 $см^{-1}$ дает основание предположить, что они относятся к разным поверхностным соединениям. Как было показано выше, п. п. 2050 $см^{-1}$ относится с Co° CO. Возможно, что более слабое поглощение в области 2000 $см^{-1}$ характеризует образование мостиковой формы адсорбции CO на Co°. Окисленные ионы Co^{2+} на образце с добавкой марганца практически полностью отсутствуют (судя по очень слабой п. п. при 2208 $см^{-1}$), в спектре отсутствует также п. п. 2087 $см^{-1}$, характеризующая центры Co^{1+}.

Наблюдаемые различия в спектрах образцов Со-НЦВМ и Со-Mn-НЦВМ позволяют заключить, что в присутствии марганца кобальт значительно легче восстанавливается. Можно полагать, что на стадии приготовления катализатора Со-Mn-НЦВМ, при нанесении Mn в первую очередь, ионы марганца будут взаимодействовать с адсорбционными центрами цеолита, стабилизирующими окисленные ионы Co^{2+} в катализаторе Со-НЦВМ. Этими центрами, наиболее вероятно, являются бренстедовские кислотные центры (В-центры).

Результаты ИК-спектроскопического исследования кислотности по адсорбции NH_3 цеолитами НЦВМ и Со-НЦВМ показали, что интенсивность п. п. 1460 $см^{-1}$, характеризующей В-центры, на Со-НЦВМ почти в 2 раза меньше, чем на исходном НЦВМ, т. е. при взаимодействии кобальта с В-центрами цеолита НЦВМ происходит частичный ионный обмен, в результате которого часть ионов кобальта остается изолированной и поэтому трудно восстанавливается. В образце Со-Mn-НЦВМ ионы марганца, взаимодействуя с В-центрами цеолита в первую очередь, препятствуют образованию изолированных ионов Co^{2+} при последующем нанесении кобальта. Наблюдаемая в спектре образца Со-Mn-НЦВМ наиболее интенсивная полоса в области 2050 $см^{-1}$, как отмечалось выше, отвечает взаимодействию CO с наиболее восстановленными центрами Co° в виде монокарбонилов кобальта. Наблюдающийся на восстановленном в тех же условиях Со-НЦВМ дублет полос при 2045, 2115 $см^{-1}$ был отнесен к дикарбонилу $Co^{\circ}(CO)_2$.

Появление таких соединений, очевидно, зависит от степени восстановления кобальта в катализаторе. Так, на частично восстановленных образцах Со-НЦВМ CO легче стабилизируется в виде дикарбонилов вследствие большей координационной ненасыщенности атомов металла, находящихся в составе небольших ассоциатов. На сильно восстановленных образцах Со-НЦВМ и на Mn-содержащем образце кобальт легко восстанавливается до металлической фазы со связями Me—Me. В этом случае степень координационной ненасыщенности центров Co° уменьшается, и CO адсорбируется на них преимущественно в виде монокарбонилов $Co^{\circ}CO$. Наличие металлической фазы в свою очередь может благоприятствовать образованию мостиковой структуры $Co_2{}^{\circ}CO$, к которой мы предположительно относим слабую п. п. в области 2000 $см^{-1}$, наблюдающуюся только на сильно восстановленных образцах. Характерно, что эти центры адсорбции в разной степени доступны для молекул CO. Так, интенсивность п. п. 2050 $см^{-1}$ ($Co^{\circ}CO$) уменьшается с повышением температуры адсорбции от 25 до 150—200° С и снова увеличивается при температуре >200° С. Очевидно, при 200—300° С CO адсорбируется на ранее недоступных центрах металла.

Синтез углеводородов из CO и H_2 при $CO:H_2=1:2$ ($v_0=200$ ч$^{-1}$, $T=275\div300°$ С, $p=1{,}5\div1{,}6$ МПа)

Образец	α_{CO}, %	Селективность, %			
		CH_4	C_1—C_4	C_5—C_{11}	CO_2
Co-НЦВМ	80,0	47,5	9,6	35,5	7,2
Co-Mn-НЦВМ	99,9	68,7	25,1	–	6,2

Результаты каталитического испытания образцов Co-НЦВМ и Co-Mn-НЦВМ показали, что на первом образце наряду с образованием газообразных углеводородов C_1—C_4 идет образование жидких углеводородов бензиновой фракции C_5—C_{11}, где ароматические соединения составляют ~30%. На катализаторе с добавкой марганца во всем интервале исследуемых температур и давлений (200—450° С, 0,1—2,2 МПа) идет образование только газообразных углеводородов состава C_1—C_4 с преобладанием реакции метанирования. Конверсия CO при разных условиях работы Mn-Co-НЦВМ была всегда больше, чем на Co-НЦВМ в течение 100 ч работы катализаторов.

В таблице представлены результаты каталитического испытания обоих катализаторов при одинаковых условиях синтеза углеводородов, оптимальных по выходу жидких углеводородов C_5—C_{11} для катализатора Co-НЦВМ.

Наблюдаемое различие в продуктах реакции является, очевидно, следствием различной природы адсорбционных центров этих двух катализаторов. В случае Co-НЦВМ, где идет образование жидких углеводородов, на поверхности катализатора, как отмечалось выше, имеются и окисленные центры Co^{2+}, и восстановленные — Co^{1+} и Co°, на которых при адсорбции CO образуются дикарбонилы. На катализаторе с добавкой марганца, на поверхности которого даже в мягких условиях восстановления имеются только центры Co°, образующие при адсорбции CO монокарбонилы, в условиях катализа синтезируются только легкие углеводороды с преобладанием метана.

Результаты РФА показали, что в образце Co-Mn-НЦВМ содержание металлического кобальта в 1,5 раза выше, чем в образце Co-НЦВМ, хотя общее содержание кобальта в последнем в 2 раза больше. Из выше сказанного следует, что на состав образующихся продуктов реакции влияет способность кобальта к восстановлению. Так, преобладание фазы металлического кобальта (образец Co-Mn-НЦВМ) способствует реакции метанирования. Продукты же с длинными углеводородными цепочками образуются на более мелких координационно ненасыщенных ассоциатах Co°, способных образовывать дикарбонильные комплексы. Не исключено, что именно дикарбонильные комплексы принимают участие в удлинении цепи образующихся углеводородов. Активность и селективность данных катализаторов зависят, вероятно, от оптимального соотношения в них окисленных и восстановленных ионов кобальта.

При исследовании адсорбции смеси ($CO+H_2$) на частично восстановленном катализаторе Co-НЦВМ уже при комнатной температуре наблюдалась диссоциация CO, так как при этом из спектра исчезал весь набор полос поверхностных карбонилов ($Co^{\circ}(CO)_2$, $Co^{1+}(CO)_2$, $Co^{2+}CO$) и появлялась или усиливалась полоса поглощения CO_2. Наиболее вероятно, что

в образовании CO_2 участвует слабо связанное поверхностное соединение $Co^{2+}CO$. Однако в отсутствие H_2 диссоциации CO в этих условиях не происходило. К сожалению, образующиеся при этом поверхностные углеводородные соединения трудно идентифицировать. Не исключено также, что диссоциация CO из дикарбонилов может протекать через образование промежуточных соединений поверхностных димеров CO по аналогии с образованием димеров CO на основных окислах, обнаруженных авторами [12], отмечавших участие этих димеров в образовании углеводородов.

Таким образом, в данной работе с помощью ИК-спектроскопии идентифицированы поверхностные карбонильные комплексы $Co^{2+}CO$, $Co^{1+}(CO)_2$, $Co^{\circ}(CO)_2$ и $Co^{\circ}CO$, стабилизирующиеся на поверхности катализаторов Со-НЦВМ в зависимости от степени восстановления образцов. На основании анализа спектров поверхностных соединений сделано заключение, что окисленные центры Co^{2+} являются изолированными, а ионы кобальта со степенью окисления меньше двух находятся в виде ассоциатов. Образование поверхностных моно- и дикарбонилов зависит от степени координационной ненасыщенности кобальта в этих ассоциатах, которая, очевидно, и определяет селективность катализатора в реакции синтеза углеводородов из CO и H_2. Добавление марганца в катализатор Со-НЦВМ способствует более легкому восстановлению кобальта до Co°.

Список литературы

1. *Лапидус А. Л., Хоанг Чонг Ием, Крылова А. Ю. и др.* // Химия твердого топлива. 1983. № 6. С. 7.
2. *Косыгина К. Ф., Никифорова И. Н., Ян Юн Бин и др.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 3. С. 389.
3. *Ищенко О. В., Жданова К. П., Ян Юн Бин и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1747.
4. *Ян Юн Бин, Нефедов Б. К., Скоробогатова Л. П.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Химический синтез на основе одноуглеродных молекул». М.: Наука, 1984. С. 17.
5. *Barrault J., Renard C., Yu L. T., Cal J.* // Proc. 8th Intern. Congress on Catalysis. Berlin (West), 1984. V. 2. P. 101.
6. *Лохов Ю. А., Давыдов А. А.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 6. С. 1515, 1523.
7. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. С. 154.
8. *Lefebvre F., Gelin P., Elleuch B., Naccache C., Taarit Y.* // Bull. Soc. Chim. France. 1985. № 3. P. 361.
9. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
10. *Jamasaki H., Kobori J., Naito S. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 2913.
11. *Александян В. Т., Локшин Б. В.* Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНИТИ, 1976. Т. 5. С. 99.
12. *Топчиева К. В., Спиридонов С. Э., Логинов А. Ю.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 411.

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете
Ангарск

Поступила в редакцию
19.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.571+541.115

© 1991 г.

Денисова Т. Г., Денисов Е. Т.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ трет-БУТОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С РЯДОМ УГЛЕВОДОРОДОВ

Рассчитаны изменения энтальпии и энтропии в реакциях *трет*-бутоксильного радикала с рядом углеводородов и их константы равновесия. С использованием литературных данных по прямой реакции вычислены через константы соответствующих равновесий константы скорости обратной реакции для ряда алкильных радикалов. Для систематизации энергий активации прямой и обратной реакций предложено параболическое корреляционное уравнение, связывающее энергию активации реакции E_e с изменением энтальпии $\Delta_r H_e$.

Реакции алкоксильных радикалов с углеводородами достаточно подробно изучены как в газовой, так и в жидкой фазах. Особенно много кинетических данных по реакции *трет*-бутоксильных радикалов с углеводородами в жидкой фазе [1, 2]. Однако практически отсутствуют данные по реакции отрыва атома водорода от ОН-группы спиртов алкильными радикалами. Экспериментальное изучение таких реакций встречается с серьезными затруднениями: алкильные радикалы быстрее реагируют друг с другом и с С—Н-связями спирта и растворителя, чем с гидроксильной группой. Только метод меченых атомов позволил оценить кинетические характеристики этой реакции [3]. В этой работе использован теоретический подход для решения данной задачи: рассчитаны через энтальпию и энтропию константы равновесия реакции

$$(CH_3)_3CO^{\cdot}+R_iH \rightleftarrows (CH_3)_3COH+R_i^{\cdot}, \qquad (1)$$

а затем константы скорости обратной реакции определены по константе равновесия и константе скорости прямой реакции. Выведено новое параболическое корреляционное уравнение, связывающее энергию активации прямой реакции с изменением ее энтальпии.

Расчет константы равновесия. В реакции радикального отрыва (1) изменение энтальпии равно разности энергий разрыва связей R_i—Н и RO—H ($R=(CH_3)_3C$):

$$\Delta_r H = D_{R_i-H} - D_{RO-H}.$$

Для *трет*-бутилового спирта $D_{RO-H}=439{,}7$ кДж/моль [4]. Изменение энтропии

$$\Delta_r S = S_{ROH} + S_{R_i} - S_{R_iH} - S_{RO^{\cdot}}.$$

Для спиртов разность $S_{ROH}-S_{RO^{\cdot}}=9{,}4$ Дж/(моль·К) и связана со свободным вращением ОН-группы [5]. Значения S_{R_iH} взяты из [6], а величины S рассчитаны по инкрементам из [5]. Константа равновесия K_1 рассчитывалась по формуле

$$-RT \ln K_1 = \Delta_r H - T\Delta_r S.$$

Прочности связи R—H взяты из справочника [4]. В табл. 1 приведены

Таблица 1

Изменение величин $\Delta_r H$, $\Delta_r G$ (кДж/моль), $\Delta_r S$ (Дж/моль·К)) и K_1 реакции (1) в зависимости от строения углеводородов при 333 К

R_i–H	D_{R-H}	$-\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$-\Delta_r G$	K_1
$CH_3(CH_2)_4(CH-H)CH_3$	403,3	36,4	18,6	42,6	$4{,}8\cdot10^{6}$
$CH_3(CH_2)_{13}(CH-H)CH_3$	403,3	36,4	18,6	42,6	$4{,}8\cdot10^{6}$
$(CH_3)_2CH(C-H)(CH_3)_2$	390,2 *	49,5	26,9	58,5	$1{,}5\cdot10^{9}$
$CH_2=CH(CH-H)(CH_2)_4CH_3$	345,2	94,5	7,7	97,1	$1{,}7\cdot10^{15}$
$CH_2=CH(CH-H)(CH_2)3CH=CH_2$	345,2	94,5	18,6	100,7	$6{,}2\cdot10^{15}$
$CH_2=CHCH=CH(CH-H)(CH_2)_2CH_3$	331,0	108,7	18,6	114,9	$1{,}1\cdot10^{18}$
$(CH_3)2C=C(CH_3)CH_2-H$	326,4	113,3	7,7	115,9	$1{,}5\cdot10^{18}$
$CH_3CH=CH(C-H)(CH_3)_2$	323	116,7	18,6	122,9	$1{,}9\cdot10^{19}$
цикло-C_6H_{11}–H	399,6	40,1	29,1	49,8	$6{,}5\cdot10^{7}$
цикло-C_5H_9–H	395,4	44,3	29,1	54,0	$2{,}9\cdot10^{8}$
цикло-C_6H_9–H	348,5	91,2	12,4	95,3	$9{,}0\cdot10^{14}$
цикло-C_5H_7–H	344,3	95,4	12,4	99,5	$4{,}1\cdot10^{15}$
1,4-*цикло*-C_6H_8	315	124,7	12,4	128,8	$1{,}6\cdot10^{20}$
1,3-*цикло*-C_6H_8	305,0	134,7	12,4	138,8	$6{,}0\cdot10^{21}$
$C_6H_5CH_2$–H	368,2	71,5	13,1	75,9	$7{,}9\cdot10^{11}$
$C_6H_5(CH-H)CH_3$	357,3	82,4	13,4	86,9	$4{,}2\cdot10^{13}$
$C_6H_5CH_2(CH-H)C_6H_5$	357,3 **	82,4	18,6	88,6	$7{,}9\cdot10^{13}$
$C_6H_5(CH-H)C_6H_5$	340,6	99,1	18,6	105,3	$3{,}3\cdot10^{16}$
$C_6H_5(CH_3)_2C-H$	353,1	86,6	18,8	92,9	$3{,}7\cdot10^{14}$
цикло-(C_6H_{10}–H)–C_6H_5	353,1 ***	86,6	26,9	95,6	$9{,}7\cdot10^{14}$
цикло-(C_5H_8–H)–C_6H_5	353,1 ***	86,6	26,9	95,6	$9{,}7\cdot10^{14}$
$C_6H_5(CH_3CH_2)_2C-H$	353,1 ***	86,6	18,8	92,9	$3{,}7\cdot10^{14}$
$C_{10}H_{11}$–H (тетралин)	357,3 **	82,4	12,4	86,5	$3{,}7\cdot10^{13}$
1-(CH_2–H)–$C_{10}H_7$	356,1	83,6	13,1	88,0	$6{,}3\cdot10^{13}$

* Значения D_{R-H} как в изопентане; ** — в этилбензоле; *** — в кумоле.

значения $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ и K_1 при 333 К. Как видно, величины K_1 меняются в широком диапазоне от $5\cdot10^{6}$ до $6\cdot10^{21}$, решающее значение имеет прочность С—Н-связи.

Константы скорости прямой и обратной реакций. Константы скорости реакции *трет*-бутоксильного радикала измерены для большого числа углеводорода [2], однако, в подавляющем большинстве случаев в виде отношения k_1/k_d, где k_d — константа скорости распада *трет*-бутоксильного радикала. Для того чтобы получить согласованный массив значений k_1, измеренных методом импульсного фотолиза и рассчитанных из отношений k_1/k_d, мы поступали следующим образом. Для вычисления энергии активации E_1 предположили предэкспоненциальный множитель A_1 равным 10^9 л/(моль·с) для реакции $(CH_3)_3CO^{\cdot}$ с одной С—Н-связью R_iH [2]. Затем по литературным данным для реакции *трет*-бутоксильного радикала с циклогексаном, циклопентаном, этилбензолом и толуолом из отношения k_1/k_d [2] вычисляли k_d, проводили их усреднение, и полученное усредненное значение ($\lg k_d = 15{,}0-60{,}7/2{,}3RT$) использовали для вычисления k_1 из отношения k_1/k_d для реакций $(CH_3)_3CO^{\cdot}$ с другими углеводородами. Полученные таким образом значения k_1 и A_1 использовали для расчета E_1 (табл. 2). Кинетические характеристики обратной реакции вычисляли через константу равновесия K_1 и $\Delta_r H$: $k_{-1}=k_1/K_1$, $E_{-1}=E_1-\Delta_r H$ и $A_{-1}=\ln k_{-1}+E_{-1}/RT$, $T=333$ К.

Предполагая прочность О—Н-связи в кумиловом спирте равной D_{O-H} в *трет*-бутаноле, мы использовали значения K_1, вычисленные для реакции

Таблица 2

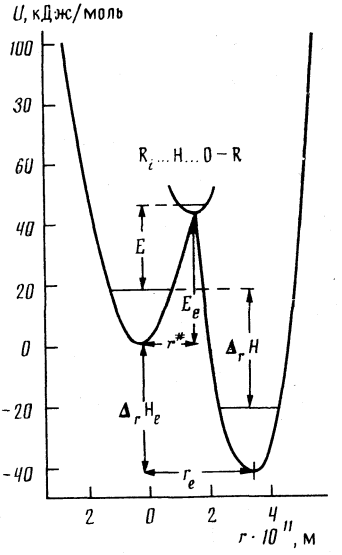
Константы скорости, предэкспоненты (л/(моль·с)) и энергии активации (кДж/моль) прямой и обратной реакции (1) при 333 К

R_iH	K_1	k_1	lg A_1	E_1	k_{-1}	lg A_{-1}	E_1	Литература
			$(CH_3)_3CO^{\bullet}+R_iH \rightleftarrows (CH_3)_3COH+R_i^{\bullet}$					
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	$4{,}8\cdot10^{6}$	$1{,}8\cdot10^{6}$	10,00	23,8	$3{,}8\cdot10^{-1}$	9,86	60,2	[7]
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	$4{,}8\cdot10^{6}$	$5{,}2\cdot10^{6}$	10,45	23,8	1,1	9,48	60,2	[8]
$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	$1{,}5\cdot10^{9}$	$1{,}4\cdot10^{6}$	9,30	20,1	$9{,}5\cdot10^{-4}$	7,89	69,6	[7, 9]
$CH_2{=}CH(CH_2)_5CH_3$	$1{,}7\cdot10^{15}$	$3{,}1\cdot10^{6}$	9,30	17,9	$1{,}8\cdot10^{-9}$	8,89	112,4	[10]
$CH_2{=}CH(CH_2)_4CH{=}CH_2$	$6{,}2\cdot10^{15}$	$4{,}8\cdot10^{6}$	9,60	18,6	$7{,}7\cdot10^{-10}$	8,63	113,1	[11]
$CH_2{=}CHCH{=}CHCH_2C_3H_7$	$1{,}1\cdot10^{18}$	$9{,}9\cdot10^{6}$	9,30	14,7	$9{,}0\cdot10^{-12}$	8,31	123,4	[10]
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	$1{,}5\cdot10^{18}$	$2{,}9\cdot10^{7}$	10,08	16,7	$1{,}9\cdot10^{-11}$	9,67	130,0	[10]
$CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$ (tr.)	$1{,}9\cdot10^{19}$	$6{,}4\cdot10^{6}$	9,00	14,0	$3{,}4\cdot10^{-13}$	8,03	130,7	[10]
цикло-C_6H_{12}	$6{,}5\cdot10^{7}$	$3{,}4\cdot10^{6}$	10,08	22,6	$5{,}2\cdot10^{-2}$	8,55	62,7	[2, 8, 9, 12–19]
цикло-C_5H_{10}	$2{,}9\cdot10^{8}$	$2{,}6\cdot10^{6}$	10,00	22,9	$9{,}0\cdot10^{-3}$	8,49	67,2	[9, 11, 20, 21]
цикло-C_6H_{10}	$9{,}0\cdot10^{14}$	$1{,}1\cdot10^{7}$	9,60	16,2	$1{,}2\cdot10^{-9}$	7,93	107,4	[10, 11]
цикло-C_5H_8	$4{,}1\cdot10^{15}$	$1{,}3\cdot10^{7}$	9,60	15,9	$3{,}2\cdot10^{-9}$	8,96	111,3	[9]
1,4-*цикло*-C_6H_8	$1{,}6\cdot10^{20}$	$9{,}0\cdot10^{7}$	9,60	10,5	$5{,}6\cdot10^{-13}$	8,96	135,2	[11]
1,3-*цикло*-C_6H_8	$6{,}0\cdot10^{21}$	$7{,}0\cdot10^{7}$	9,60	11,2	$1{,}2\cdot10^{-14}$	8,96	145,9	[11]
$C_6H_5CH_3$	$7{,}9\cdot10^{11}$	$8{,}3\cdot10^{5}$	9,48	22,7	$1{,}1\cdot10^{-6}$	8,82	94,2	[9, 11, 13, 22–25]
$C_6H_5CH_2CH_3$	$4{,}2\cdot10^{13}$	$3{,}6\cdot10^{6}$	9,30	18,0	$7{,}1\cdot10^{-8}$	8,60	100,4	[8, 9, 11, 13]
$C_6H_5(CH_2)_2C_6H_5$	$7{,}9\cdot10^{13}$	$2{,}5\cdot10^{6}$	9,60	20,4	$3{,}2\cdot10^{-8}$	8,63	102,8	[13]
$C_6H_5CH_2C_6H_5$	$3{,}3\cdot10^{16}$	$3{,}0\cdot10^{6}$	9,30	18,0	$9{,}1\cdot10^{-11}$	8,32	117,1	[13]
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	$3{,}7\cdot10^{14}$	$1{,}9\cdot10^{6}$	9,00	17,3	$5{,}1\cdot10^{-9}$	8,0	103,9	[7, 8, 13, 26–29]
цикло-$C_6H_{11}{-}C_6H_5$	$9{,}7\cdot10^{14}$	$8{,}5\cdot10^{6}$	9,00	13,2	$8{,}8\cdot10^{-9}$	7,60	99,8	[13, 14]
цикло-$C_5H_9{-}C_6H_5$	$9{,}7\cdot10^{14}$	$1{,}1\cdot10^{7}$	9,00	12,5	$1{,}1\cdot10^{-8}$	7,59	99,1	[13]
$C_6H_5CH(CH_2CH_3)_2$	$3{,}7\cdot10^{14}$	$6{,}8\cdot10^{5}$	9,00	20,2	$1{,}8\cdot10^{-9}$	8,01	106,8	[28]
$C_{10}H_{12}$ (тетралин)	$3{,}7\cdot10^{13}$	$1{,}5\cdot10^{7}$	9,60	15,4	$4{,}1\cdot10^{-7}$	8,95	97,8	[9]
1-$CH_3{-}C_{10}H_7$	$6{,}3\cdot10^{13}$	$2{,}3\cdot10^{6}$	9,48	19,9	$3{,}7\cdot10^{-8}$	8,80	103,5	[8]
			$C_6H_5(CH_3)_2CO^{\bullet}+R_iA \rightleftarrows C_6H_5(CH_3)_2COH+R_i^{\bullet}$					
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	$4{,}8\cdot10^{6}$	$2{,}28\cdot10^{6}$	10,00	23,2	0,475	9,03	59,6	[2]
$CH_2{=}CH(CH_2)_5CH_3$	$1{,}7\cdot10^{15}$	$8{,}21\cdot10^{6}$	9,30	15,2	$4{,}83\cdot10^{-9}$	8,91	109,7	[30]
цикло-C_6H_{12}	$6{,}5\cdot10^{7}$	$6{,}54\cdot10^{6}$	10,08	20,8	0,10	8,56	60,9	[2, 16, 18, 19, 30, 31]
цикло-C_6H_{10}	$9{,}0\cdot10^{14}$	$1{,}82\cdot10^{7}$	9,60	14,9	$2{,}0\cdot10^{-8}$	9,00	106,3	[30]
$C_6H_5CH_3$	$7{,}9\cdot10^{11}$	$5{,}74\cdot10^{5}$	9,48	23,7	$7{,}27\cdot10^{-7}$	8,80	95,2	[2, 31]
$C_6H_5(CH_3)_2CH$	$3{,}7\cdot10^{14}$	$4{,}42\cdot10^{6}$	9,00	15,0	$1{,}19\cdot10^{-8}$	8,03	101,6	[27, 30, 31]

(1). Согласно [30], для кумилоксирадикала $\lg k_d = 12{,}36 - 36{,}0/2{,}3RT$. С использованием этого значения k_d были рассчитаны A_1, E_1, k_1, k_{-1}, A_{-1} для реакции $C_6H_5{-}(CH_3)_2CO^{\bullet}+R_iH \rightleftarrows C_6H_5(CH_3)_2COH+R_i$ (табл. 2). Литературные ссылки в табл. 2 указывают на тот литературный источник, из которого были взяты исходные значения k_1 и k_1/k_d.

Модель переходного состояния. В реакции радикального отрыва молекула и радикал сталкиваются таким образом, что орбиталь радикала с неспаренным электроном перекрывается с орбиталью молекулы, образующей связь с атакуемым атомом. При достаточной для реакции энергии образуется переходное состояние, в котором атом переходит от молекулы к

Модель переходного состояния как результат пересечения двух невозмущенных параболических поверхностей для реакции $(CH_3)_3CO^{\cdot}$ с С–Н-связью циклогексана



радикалу. Перекрывание орбиталей сопровождается их возмущением, энергетика переходного состояния описывается методами квантовой химии. Для сравнения кинетических параметров большого числа реакций необходимы достаточно простые количественные соотношения, что может быть получено на базе достаточно простой модели переходного состояния.

Для поиска зависимости энергии активации от $\Delta_r H$ мы использовали следующую упрощенную модель переходного состояния. Атом водорода в исходной молекуле R_iH характеризуется потенциальной поверхностью $U_i(x)$, где x – расстояние атома Н от положения равновесия. В плоскости эта поверхность при невысокой энергии возбуждения представляют собой параболу $U(x)=b_i^2x^2$ для R_iH. Аналогично для атома Н гидроксильной группы спирта $U(x)=b_f^2x^2$. Коэффициент b зависит от частоты колебания атома Н соответственно вдоль С–Н-связи в R_iH и в спирте вдоль О–Н-связи: $b_i=\pi 2^{1/2}\nu_{C-H}\mu_H^{1/2}$ и $b_f=\pi 2^{1/2}\nu_{O-H}\mu_H^{1/2}$, где μ_H – приведенная масса атома водорода [32]. Переходному состоянию соответствует точка пересечения этих двух парабол (рисунок). Переходное состояние характеризуется энергией активации $E_e=E+\Delta E_e$, т. е. расстоянием по энергетической шкале от исходного ($x=0$) до переходного состояния $r^{\#}$, расстоянием от исходного до конечного состояния r_e и различием в энергиях исходного и конечного состояний $\Delta_r H_e$ (см. рисунок). Разность энергий минимальных точек парабол связана с изменением энтальпии реакции $\Delta_r H$ простым соотношением [32]:

$$\Delta_r H_e=\Delta_r H+0{,}5hL(\nu_{C-H}-\nu_{O-H}), \qquad (2)$$

где h – постоянная Планка L – число Авогадро. Для углеводородов частоты нулевых валентных колебаний близки и принимались такими, как в метане $\nu_{C-H}=2914$ см$^{-1}$, а для спиртов $\nu_{O-H}=3635$ см$^{-1}$; величина $0{,}5hL(\nu_{C-H}-\nu_{O-H})=-4{,}2$ кДж/моль. Аналогичная ситуация с энергией активации: $\Delta E_e=0{,}5h\nu_{C-H}L-0{,}5RT=16$ кДж/моль ($T=333$ К). Пересечению парабол в переходном состоянии соответствует условие

$$E_e=b_i^2r^{\#2}=b_f^2(r_e-r^{\#})^2+\Delta_r H_e.$$

После преобразования получаем следующую формулу для вычисления параметра b_ir_e, характеризующего переходное состояние:

$$b_ir_e=(b_i/b_f)\,(E_e-\Delta_r H_e)^{1/2}+E_e^{1/2}. \qquad (3)$$

Отношение $b_i/b_f=\nu_{C-H}/\nu_{O-H}=0{,}80$. Рассчитанные по этой формуле величины b_ir_e приведены в табл. 3. Сопоставление b_ir_e с $\Delta_r H_e$ показало, что между ними существует взаимосвязь в виде соотношения:

$$b_ir_e=(13{,}61\pm0{.}14)+1{,}27\,(\Delta_r H_e/100)^2. \qquad (4)$$

Таблица 3

Результаты обработки экспериментальных данных для реакции $(CH_3)_3CO^{\bullet}$ с рядом углеродов по корреляционным уравнениям ($\Delta_r H_e$ и E_e в кДж/моль, $b_i r_e$ – (кДж/моль)$^{1/2}$)

R_iH	$-\Delta_r H_e$ (2)	E_e (опыт)	$b_i r_e$ (3)	$b_i r_e$ (4)	E_e (5)	$r^{\#}/r_e$
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	40,6	39,8	13,48	13,82	42,6	0,468
$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	53,7	36,1	13,59	13,98	39,4	0,442
$CH_2{=}CH(CH_2)_5CH_3$	98,7	33,9	15,03	14,85	32,4	0,388
$CH_2{=}CH(CH_2)_4CH{=}CH_2$	98,7	34,6	15,12	15,72	39,8	0,389
$CH_2{=}CHCH{=}CH(CH_2)_3CH_3$	112,9	30,7	15,13	15,23	31,6	0,366
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	117,5	32,7	15,52	15,36	31,4	0,368
$CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$ (tr)	120,9	30,0	15,30	15,47	31,4	0,358
цикло-C_6H_{12}	44,3	38,6	13,50	13,86	41,6	0,460
цикло-C_5H_{10}	48,5	38,9	13,72	13,91	40,6	0,455
цикло-C_6H_{10}	95,4	32,2	14,71	14,77	32,7	0,386
цикло-C_5H_8	99,6	31,9	14,82	14,87	32,3	0,381
1,4-*цикло*-C_6H_8	128,9	26,5	15,12	15,72	31,3	0,340
1,3-*цикло*-C_6H_8	138,9	27,2	15,53	16,06	31,6	0,336
$C_6H_5CH_3$	75,7	38,7	14,78	14,34	35,1	0,421
$C_6H_5CH_2CH_3$	86,6	34,0	14,62	14,56	33,6	0,399
$C_6H_5(CH_2)_2C_6H_5$	86,6	36,4	14,91	14,56	33,6	0,405
$C_6H_5CH_2C_6H_5$	103,3	34,0	15,21	14,96	32,0	0,383
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	90,8	33,3	14,68	14,66	33,2	0,393
цикло-C_6H_{11}–C_6H_5	90,8	29,4	14,19	14,66	33,2	0,382
цикло-C_5H_9–C_6H_5	90,8	28,5	14,08	14,66	33,2	0,379
$C_6H_5CH(CH_2CH_3)_2$	90,8	36,2	15,03	14,66	33,2	0,400
$C_{10}H_{12}$ (тетралин)	86,8	31,4	14,30	14,57	33,6	0,392
1-CH_3–$C_{10}H_7$	87,8	35,9	14,89	14,59	33,5	0,402

В свою очередь, энергия активации связана с параметром $b_i r_e$ следующей функциональной зависимостью:

$$(E+\Delta E_e)^{1/2}=2{,}78 b_i r_e\{1-0{,}8[1-0{,}36\Delta_r H_e/(b_i r_e)^2]^{1/2}\}. \qquad (5)$$

Значения энергий активации E_e, вычисленные из экспериментальных данных и рассчитанные по формулам (4) и (5) приведены в табл. 3. Видно, что в большинстве случаев расхождение между E_e (опыт) и E_e (расчет) не превышает 3 кДж/моль и соизмеримо с экспериментальной ошибкой. Коэффициент $b_i=3{,}88\cdot10^{11}$ (кДж/моль)$^{1/2}$м$^{-1}$. Это позволяет оценить r_e. При $\Delta_r H=0$ получим $r_e=3{,}51\cdot10^{-11}$ м. В табл. 3 приведены относительные расстояния $r^{\#}/r_e=E_e^{1/2}/b_i r_e$, характеризующие положение переходного состояния. Поскольку во всех случаях реакция экзотермична, то $r^{\#}/r_e<0{,}5$.

Список литературы

1. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 192 с.
2. *Landolt – Bornstein.* Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group II: Atomic and Molecular Physics. V. 13. Radical Reaction Rates in Liquids. Subvolume d. B.: Springer–Verlag, 1984. P. 12–123.
3. *Келер В., Казанская Н. Ф., Березин И. В.* // Вестн. МГУ. 1966. Вып. 2. С. 29.
4. Handbook of Chemistry and Physics, 68 Edition, 1987–1988. Boca Raton, Florida: CRC Press. F – 178 p.
5. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
6. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.

7. *Niki E., Kamiya Y.* // J. Org. Chem. 1973. V. 38. N 7. P. 1403.
8. *Williams A. L., Oberright E. A., Brooks J. W.* / J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. N 6. P. 1190.
9. *Wagner P. J., Walling C.* // Ibid. 1965. V. 87. N 22. P. 5179.
10. *Encina M. V., Scaiano J. C.* // Ibid. 1981. V. 103. N 21. P. 6393.
11. *Paul H., Small R. D.* (*Jr.*), *Scaiano J. C.* // Ibid. 1978. V. 100. N 14. P. 4520.
12. *Walling C., Wagner P. J.* // Ibid. 1963. V. 85. N 15. P. 2333.
13. *Brook J. H. T.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. N 411. Part 3. 327.
14. *Patmore E. L., Gritter R. J.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 12. P. 4196.
15. *Russell G. A.* // Ibid. V. 24. N 3. P. 300.
16. *Zavitsas A. A., Seltzer S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 18. P. 3836.
17. *Encina M. V., Lissi E. A.* // Int. J. Chem. Kinetics. 1978. V. 10. N 6. P. 653.
18. *Walling C., Padwa A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 11. P. 1593.
19. *Walling C., Wagner P. J.* // Ibid. 1964. V. 86. N 16. P. 3368.
20. *Lissi E.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. N 13. P. 2491.
21. *Wong P. C., Griller D., Scaiano J. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 19. P. 5106.
22. *Schwetlick K., Karl R., Jentzsch J.* // J. Prakt. Chem. 1963. B. 22. N 3–4. S. 113.
23. *Uneyama K., Namba N., Dae S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. N 8. P. 1928.
24. *Sakurai H., Hosomi A.* / J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. N 2. P. 458.
25. *Walling C., McGuinness J. A.* // Ibid. 1969. V. 91. N 8. P. 2053.
26. *Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E.* // Ibid. 1948. V. 70. N 4. P. 1336.
27. *Dulog L., Klein P.* // Chem. Ber. 1971. B. 104. N 3. S. 895.
28. *Dulog L., David K.-H.* // Makromol. Chem. 1976. B. 177. N 6. S. 1717.
29. *Small R. D.* (*Jr.*), *Scaiano J. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 296.
30. *Baignee A., Howard J. A., Scaiano J. C., Stewart L. C.* // Ibid. 1983. V. 105. N 10. P. 6120.
31. *Chodak I., Bakos D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. N 10. P. 2574.
32. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. Т. 1. М. Изд-во иностр. лит., 1962. 372 с.

Академия наук СССР
Отделение Института химической физики
им. Н. Н. Семенова
Черноголовка

Поступила в редакцию
24.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 538.945

© 1991 г.

Саков Д. М., Липсон А. Г., Саунин Е. И., Кузнецов В. А., Громов В. В., Топоров Ю. П.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Методами термостимулированной экзоэмиссии и ЭПР исследована природа активных центров, образующихся на поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при механическом воздействии на нее или γ-облучении. Установлено, что такими центрами являются ионы Cu^+, связанные с кислородными вакансиями и стабильные при температуре $T \leq 400$ К, а также образования типа $[Cu^{3+}, O^{2-}]$, стабильные при температуре $T \leq 550$ К и распадающиеся при $T > 550$ К в присутствии нейтрального кислорода.

Исследованиям поверхности керамических сверхпроводников 1—2—3 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) посвящены многочисленные работы [1, 2]. В частности, методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено состояние поверхности керамик и ее состав после ионного травления [2, 3]. Установлены значительные отклонения состава поверхности от стехиометрии. В то же время в литературе практически отсутствуют работы, в которых уделялось бы внимание физико-химическим процессам, протекающим на механически и радиационно активированной поверхности керамик 1—2—3.

Вместе с тем свойства реальной поверхности сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, подвергнутой механическому или радиационному воздействию, должны существенно зависеть от наличия на ней активных центров электронной или дырочной природы. Эти центры могут, например, принимать участие в миграции кислорода и взаимодействии поверхности сверхпроводника со средой. Поэтому для более глубокого понимания физико-химических процессов, протекающих в приповерхностных слоях керамик 1—2—3, представляется целесообразным исследовать природу поверхностных активных центров.

В связи с этим в данной работе предпринята попытка идентификации активных центров на поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, возникающих при механическом воздействии [4] или при γ-излучении, с использованием методов термостимулированной экзоэмиссии и ЭПР.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы плотной (5,4 г/см³) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, полученной методом твердофазного механохимического синтеза [5]. Прессованные и отожженные при 950° С в токе кислорода образцы, «рентгеноднофазные», представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм и имели температуру сверхпроводящего перехода $T_c = 92$ К. Часть образцов подвергали γ-облучению на воздухе с помощью

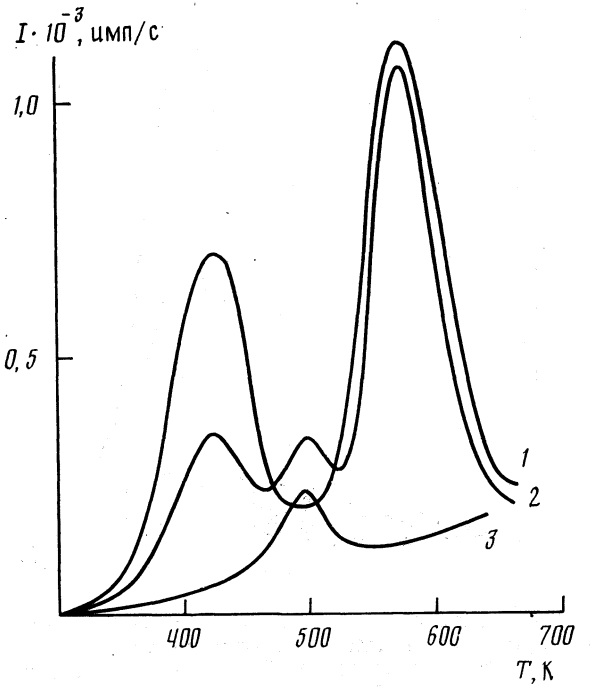


Рис. 1. Спектры ТСЭ отрицательно заряженных частиц с поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при напряжении смещения на сетке-анализаторе U_c=+800 В: *1* – скол в вакууме; *2* – γ-облучение на воздухе дозой 10^6 рад; *3* – исходный (не возбужденный) образец, находившийся в контакте с воздушной средой

кобальтового источника, доза ~10^6 рад. Исходное удельное сопротивление образцов при комнатной температуре составляло 1 мОм·см. В конкретных экспериментах исследовали также таблетки Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO и Cu_2O марки «ч. д. а.».

В качестве основного инструмента исследования использовали метод термостимулированной экзоэмиссии заряженных частиц (ТСЭ) в вакууме ~10^{-6} Торр в температурном интервале 300–623 К. Конструкция соответствующей установки, позволяющей регистрировать эмиссию положительно и отрицательно заряженных частиц путем подачи на сетку-анализатор (расположенную перед входом ВЭУ-6) отрицательного или положительного напряжения смещения, описана в [4].

Скол образцов осуществляли непосредственно в вакуумной камере установки с помощью устройства горизонтального скола [4]. После этого образцы попадали непосредственно на поверхность нагревателя, выполненного из нержавеющей стали. Нагрев образцов проводили в линейном режиме со скоростью 0,1 К/с.

Сопротивление образцов измеряли в вакууме в интервале температур 300–673 К четырехзондовым методом с использованием серебряных омических контактов, вжиганных в образцы. Спектры ЭПР керамик (в виде пластинок размером 3×3 мм) регистрировали на радиоспектрометре SE/X-2544 «Радиопан» на частоте 9,3 ГГц при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1 и 2, спектры ТСЭ (как для отрицательно, так и положительно заряженных компонент) состоят в основном (в случае скола образцов в вакууме) из двух пиков с температурами максимумов 420 К (пик I) и 580 К (пик II). При этом наблюдается удовлетворительное совпадение спектров отрицательной и положительной компонент по температурам положений максимумов. Наибольшая интенсивность ТСЭ отмечается при сколе образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в вакууме (рис. 1 и 2, кри-

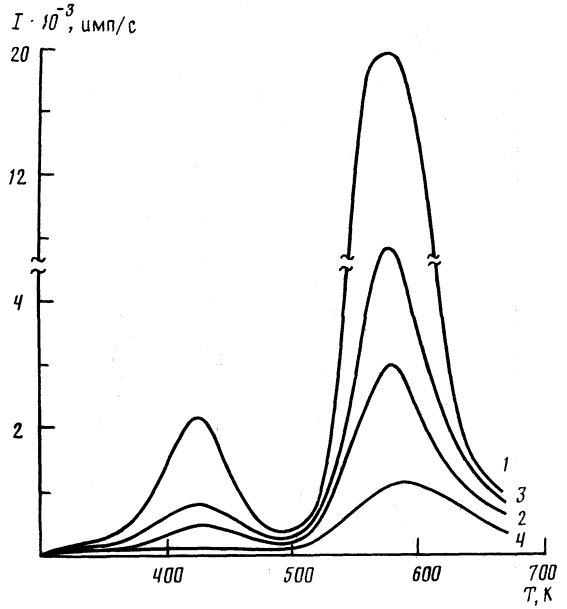


Рис. 2. Спектры ТСЭ положительно заряженных частиц с поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при напряжении смещения на сетке-анализаторе $U_c=-1$ кВ: *1* – скол в вакууме; *2* – γ-облучение на воздухе дозой 10^6 рад; *3* – повторный прогрев после скола образца в вакууме; *4* – исходный (не возбужденный) образец

вые *1*). Для образцов керамики, не подвергавшихся предварительному «механическому возбуждению», вспектре ТСЭ отрицательной компоненты присутствует лишь небольшой пик при $T_m\approx500$ К (рис. 1, кривая *3*), связанной, по-видимому, с термическим распадом продуктов деградации поверхности керамики на воздухе (вероятно, $BaCO_3$ и $Ba(OH)_2$). Так, аналогичный пик при $T_m\approx500$ К наблюдается и в случае нагрева спрессованных таблеток $BaCO_3$ и обусловлен термическим распадом $BaCO_3$ и $Ba(OH)_2$. Этот пик присутствует и в образцах γ-облученной на воздухе керамики (рис. 1, кривая *2*). Однако при раскалывании образцов в вакууме он отсутствует, что обусловлено, по-видимому, образованием свежей поверхности, не содержащей продуктов деградации керамики.

Исследования процесса ТСЭ показали, что пик I в спектре ТСЭ отрицательно заряженных частиц (рис. 1) обусловлен главным образом электронной компонентой, поскольку его интенсивность не зависит от величины ускоряющего напряжения U_c на сетке-анализаторе и не падает даже при $U_c=0$. В то же время ток, обусловливающий появление пика II, состоит в основном из отрицательных ионов, поскольку его интенсивность при $U_c=0$ остается практически на уровне фона. Он может быть обусловлен ионами O^- или O^{2-}, имеющими относительно низкую энергию, что препятствует достижению ими входного окна умножителя ВЭУ-6 в отсутствие ускоряющего напряжения. При вторичном нагреве образцов, охлажденных в вакууме до комнатной температуры, спектр отрицательной компоненты ТСЭ не регистрируется.

Спектр ТСЭ положительной компоненты имеет хорошую воспроизводимость и характеризуется постоянным (при последующих циклах нагрева) соотношением интенсивностей пиков I и II, составляющим $I_I : I_{II}\approx$

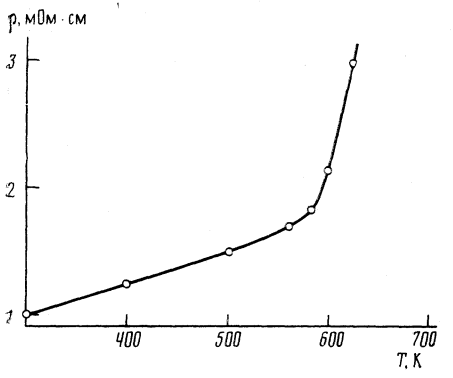


Рис. 3

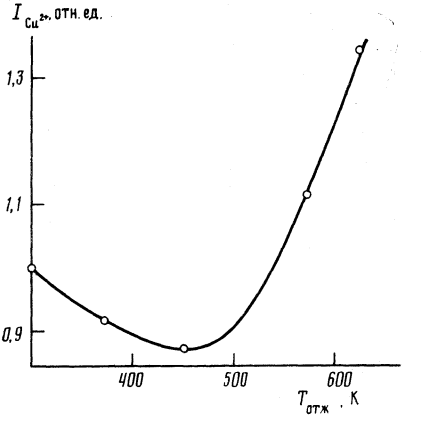


Рис. 5

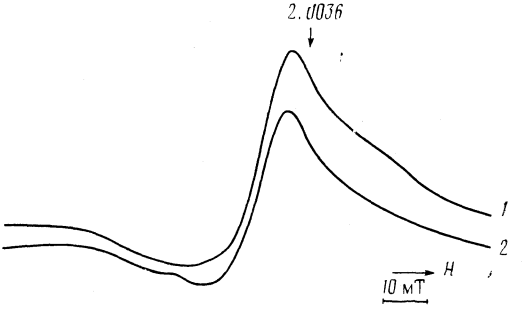


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, измеренная в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр в интервале 300–623 К

Рис. 4. Спектры ЭПР керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: *1* – исходный образец; *2* – отожженный в вакууме при 623 К

Рис. 5. Изменение интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} в зависимости от температуры отжига образцов в вакууме

$\approx 1:10$. При вторичном нагреве охлажденных в вакууме до комнатной температуры образцов интенсивность обоих пиков уменьшается в ~ 3 раза.

Измерение температурной зависимости электросопротивления керамики в вакууме обнаружили незначительный гладкий рост сопротивления в интервале 300–500 К с последующим резким перегибом в области 550–600 К, приводящим к возрастанию сопротивления образцов в ~ 4 раза по сравнению с исходным (рис. 3). Последующее охлаждение в вакууме не приводит к восстановлению исходного сопротивления, величина которого при комнатной температуре остается равной $\rho \approx 4$ мОм·см. Заметим также, что в результате этой операции образцы уже не переходят в сверхпроводящее состояние при $T > 77$ К.

Для получения более полной информации о состоянии керамик, подвергнутых вакуумному отжигу, исследовались изменения в спектре сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} (с учетом изменения добротности) путем сравнения формы и интенсивности сигнала до и после вакуумной термообработки (рис. 4, кривые *1* и *2*). Регистрируемая концентрация ионов Cu^{2+} оказы-

вается существенно меньше истинной (стехиометрической), что объясняется сильным диполь-дипольным взаимодействием ионов меди и высокой электропроводностью образцов. Форма спектра Cu^{2+} исходных образцов керамики отличается слабо выраженной аксиальностью (рис. 4, кривая *1*), поэтому определение точного положения величины $g_{\parallel}$ оказывается невозможным (ориентировочное значение $g_{\perp} \approx 2{,}07$).

После вакуумной термообработки при 473 К интенсивность сигнала ионов Cu^{2+} уменьшается на ~13% (рис. 5). Термообработка при 623 К приводит к значительному росту (на ~33%) интенсивности сигнала Cu^{2+} по сравнению с исходным. Одновременно несколько изменяется форма сигнала (рис. 4, кривая *2*), который становится более разрешенным, что связано, по-видимому, с изменениями в кислородном окружении Cu^{2+}. В результате этого появляется возможность определить величину $g_{\parallel}$, которая составляет 2,240. При этом смещения $g_{\perp}$ по полю не происходит.

Для ТСЭ отрицательно заряженных частиц с поверхности скола в вакууме энергии активации пиков I и II составляют соответственно $E_{\text{I}} = 1{,}0 \pm 0{,}1$ эВ и $E_{\text{II}} = 1{,}6 \pm 0{,}1$ эВ (рис. 1, кривая *1*) [6]. Близкие значения получены и для эмиссии положительных ионов (рис. 2, кривая *2*). Совпадение величин E для соответствующих пиков положительно и отрицательно заряженных частиц указывает на то, что эмиссией обоих видов частиц управляют одни и те же процессы в приповерхностном слое керамики 1–2–3.

Контрольные эксперименты по ТСЭ, проведенные на возбужденной сколом поверхности таблеток Y_2O_3 и $BaCO_3$, обнаружили отсутствие эмиссии положительно и отрицательно заряженных частиц в области температур, отвечающих максимумам на кривых ТСЭ керамики (рис. 1 и 2). Исключение составляет лишь пик при $T_m \approx 500$ К для $BaCO_3$, соответствующий аналогичному пику для выдержанной на воздухе керамики (рис. 1, кривая *3*). В то же время не удалось обнаружить ТСЭ отрицательно заряженных частиц с поверхности механически возбужденных образцов CuO и Cu_2O. Однако в спектре ТСЭ положительных ионов с образцов CuO присутствуют два пика, совпадающие по температуре с максимумами спектров ТСЭ керамик 1–2–3 (рис. 2). Соответствующий спектр ТСЭ для Cu_2O имеет всего один пик при $T_m \approx 580$ К. Из приведенных данных следует, что положительные ионы, эмиттируемые со свежесколотой или γ-облученной поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, являются ионами меди, причем в состоянии Cu^{2+}.

Учет всей совокупности экспериментальных результатов (ТСЭ, ЭПР, температурная зависимость сопротивления) позволяет сделать предположения о природе пиков I и II в спектрах ТСЭ на рис. 1 и 2 и соответствующих им центров.

Поскольку появление пика I связано с механическим воздействием на образцы (или γ-облучением), можно предположить, что он обусловлен распадом активных поверхностных σ-центров [4] — катионов и кислородных вакансий, стабилизированных полем упругих напряжений дислокаций или двойниковых границ [7]. Такими центрами могут являться ионы Cu^{+} и Cu^{2+}, расположенные на поверхности в плоскости Cu 1, и прилегающие к ним кислородные вакансии (□). При нагреве образцов до температур $T \approx 400$ К начинается диффузия междоузельных ионов O^{-} [8] к стокам (выходам дислокаций) на поверхности. Захват иона O^{-} кислородной вакансией и передача дырки на ион Cu^{+} происходит по следующей схеме:

$$O^{-} + [\square,\ Cu^{+}] \rightarrow Cu^{2+} + e^{-} + O^{\circ}. \qquad (1)$$

Нарушение зарядового баланса в данной точке поверхности приводит после ухода электрона из заполненной вакансии к эмиссии иона Cu^{2+}, что и наблюдается экспериментально (рис. 1 и 2, пик I). С другой стороны, часть ионов O^-, достигая поверхностных ионов Cu^{2+}, может передать им дырку, образуя, вероятно, ион Cu^{3+}:

$$[Cu^{2+}, O^-] \rightarrow Cu^{3+}. \qquad (2)$$

Такой процесс (2) должен приводить к некоторому уменьшению интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} вследствие перехода части поверхностных ионов Cu^{2+} в диамагнитную форму Cu^{3+}, что и наблюдается экспериментально (рис. 5). Поэтому реакция (2), по существу, способствует совершенствованию межзеренных границ, приводя к улучшению качества сверхпроводника.

Таким образом, диффузия к поверхности сверхпроводника ионов O^-, которая начинается значительно раньше, чем диффузия нейтрального кислорода [8], может одновременно приводить, согласно реакциям (1) и (2), к эмиссии электронов и ионов Cu^{2+}, а также к переходу Cu^{2+} в форму Cu^{3+}.

Дальнейшее повышение температуры образца в вакууме способствует десорбции из него нейтрального кислорода, что подтверждается перегибом на кривой температурной зависимости сопротивления (рис. 3). Следует отметить, что энергия активации пиков II (рис. 1 и 2), составляющая $E \approx 1{,}6$ эВ, соответствует также энергии активации десорбции кислорода из образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [9]. Тогда, полагая, что ТСЭ в окрестности $T_m \approx 580$ К управляется десорбцией нейтрального кислорода, и учитывая то, что образцы после отжига при $T=623$ К перестают переходить в сверхпроводящее состояние при $T>77$ К, а при вторичном прогреве в спектре ТСЭ отсутствует отрицательно заряженная компонента, можно представить модель поверхностного центра с эффективной температурой распада $T_m \approx 580$ К. Таким центром может быть ион Cu^{3+}, находящийся в состоянии $[Cu(3d^8)O(2p^6)]$ и распадающийся по схеме [10]

$$[2Cu^{3+}+2O^{2-}] \rightarrow 2Cu^{2+}+O^{2-}+O^{\circ}. \qquad (3)$$

Мигрирующий из объема образца нейтральный кислород может «катализировать» распад центра $[2Cu^{3+}+2O^{2-}]$

$$[2Cu^{3+}+2O^{2-}]+O^{\circ} \rightarrow 2Cu^{3+}+2O^{-}+O^{2-}. \qquad (4)$$

Поскольку энергия электронного сродства $O^-(2p^5)$ составляет $\sim 1{,}5$ эВ (что близко к энергии активации ТСЭ), то, полагая возможной термостимулированную передачу дырок с Cu^{3+} на O^-, получим окончательно

$$2Cu^{3+}+2O^{-}+O^{2-} \rightarrow 2Cu^{2+}+2O^{\circ}+O^{2-}. \qquad (5)$$

Нетрудно убедиться при этом, что энергии электронно-дырочной рекомбинации будет вполне достаточно для эмиссии в вакуум иона O^{2-} (пик II в спектре ТСЭ на рис. 1). Нарушение зарядового баланса в локальных точках поверхности повлечет за собой также и эмиссию ионов Cu^{2+} (пик II на рис. 2).

Таким образом, кислород будет «катализировать» процесс разложения центров $[Cu(3d^8)O(2p^6)]$, так что наряду с десорбцией нейтрального кислорода, будет наблюдаться эмиссия ионов O^{2-} и Cu^{2+}. В свою очередь распад ионов Cu^{3+} влечет за собой увеличение числа ионов

Cu^{2+} в приповерхностной области керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, что наблюдается экспериментально как увеличение интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} после отжига при T=623 К (рис. 5).

При последующих циклах отжига в вакууме до температуры 623 К отрицательно заряженные ионы кислорода в решетке отсутствуют, поэтому механизм эмиссии положительных ионов Cu^{2+} ничем не отличается от аналогичного процесса, протекающего при термическом разложении CuO. Отсутствие в решетке биполяронов O^{2-} (локальных дырочных пар) уже после первого цикла прогрева в вакууме до 623 К делает невозможной высокотемпературную сверхпроводимость (ВТСП) при $T>77$ К. Поэтому в нашей работе, по-видимому, получены новые аргументы в пользу «химического» механизма ВТСП, предложенного в [10].

Таким образом, показано, что активными центрами на поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ являются ионы Cu^+, связанные с кислородными вакансиями, стабильные при $T<400$ К, а также образования типа $[Cu(3d^8)O(2p^6)]$, распадающиеся при температурах выше 550 К в присутствии нейтрального кислорода.

Список литературы

1. *Головашкин А. И.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. № 4. С. 553.
2. *Lenger B., Wilhelm M., Jobst B. et al.* // Sol. St. Commun. 1988. V. 65. № 12. P. 1545.
3. *Александров А. С., Лебединский Ю. Ю., Протасов Е. А., Чубунова Е. В.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 180.
4. *Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161.
5. *Липсон А. Г., Петров С. В., Кузнецов В. А. и др.* // Там же. 1989. Т. 306. № 6. С. 1409.
6. *Баазов Д. И., Глебов Д. В., Колбановский Ю. А., Полак Л. С.* // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 2. С. 129.
7. *Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В.* // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 8. С. 292.
8. *Gurvitch M., Fiory A. T.* // Novel Mechanism of Superconductivity/Ed by S. Wolf, V. Kresin. N. Y.: Plenum, 1987. P. 1–15.
9. *Strobel P., Gapponi J. J., Marezio M.* // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. № 4. P. 513.
10. *Звездин А. К., Хомский Л. И.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 102.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
18.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11 : 541.132

© 1991 г.

Васильев В. П., Гаравин В. Ю., Ибрагим Б.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРАЗИДОВ ИЗОНИКОТИНОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия растворов гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот с растворами HNO_3 и KOH. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$, $\Delta_r C_p°$) процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах изученных гидразидов. Установлена схема последовательного депротонирования катионной формы гидразида изоникотиновой кислоты.

Гидразиды карбоновых кислот имеют несколько реакционных центров, способных участвовать в процессах кислотно-основного взаимодействия. Дискуссия о взаимодействии протона с гидразидом изоникотиновой кислоты, развернувшаяся в работах [1, 2], до настоящего времени не завершена [3–5]. Наибольшее распространение нашла схема ионизации протонированных гидразидов карбоновых кислот, предложенная Альбертом [6]. Для гидразидов изоникотиновой (INH) и бензойной (BH) кислот она характеризуется равновесиями:

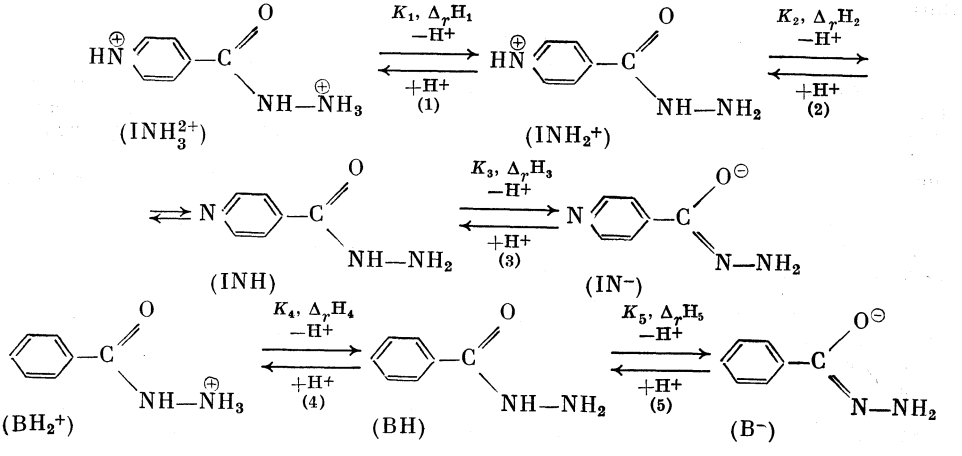
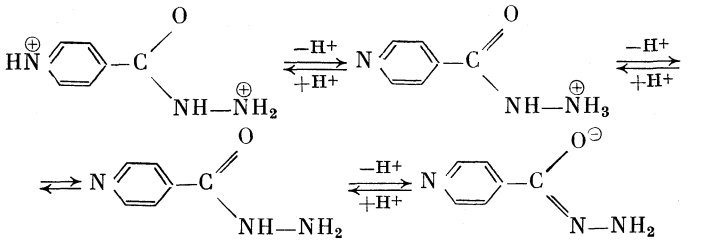


Таблица 1

Константы кислотно-основного взаимодействия ($-\lg K$) в водных растворах гидразидов изоникотиновой (INH) и бензойной (BH) кислот при 298 на фоне KNO_3 [7]

Процесс	$I=0$	$I=0,5$	$I=1,0$	$I=1,5$
$INH_3^{2+} \rightleftarrows INH_2^{+}+H^{+}$ (1)	1,50±0,16	1,93±0,10	2,02±0,07	2,16±0,12
$INH_2^{+} \rightleftarrows INH+H^{+}$ (2)	3,58±0,06	3,66±0,04	3,78±0,03	3,84±0,04
$INH \rightleftarrows IN^{-}+H^{+}$ (3)	10,94±0,07	10,68±0,04	10,66±0,04	10,76±0,07
$BH_2^{+} \rightleftarrows BH+H^{+}$ (4)	3,06±0,11	3,08±0,06	3,27±0,08	3,21±0,05
$BH \rightleftarrows B^{-}+H^{+}$ (5)	12,27±0,23	11,92±0,15	11,87±0,19	11,83±0,16

Значения констант этих процессов кислотно-основного взаимодействия представлены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показывает, что в принципе возможен иной, нежели у Альберта, порядок отщепления протонов от частицы INH_3^{2+}, принятый в [1]:



Наличие более полной термодинамической информации о процессах последовательного депротонирования катионных форм гидразидов позволило бы отдать предпочтение какой-либо схеме.

Цель настоящей работы — калориметрическое исследование протолитических равновесий в водных растворах INH и BH, изучение влияния фонового электролита и температуры на тепловые эффекты ступенчатого отщепления протонов от частиц INH_3^{2+} и BH_2^{+}. До окончательного выбора схемы депротонирования катиона INH_3^{2+} все величины тепловых эффектов соответствующих реакций будем соотносить с равновесиями (1)—(3).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллические препараты гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот с содержанием основного продукта 99,2±0,2% (по данным потенциометрического титрования). Растворы гидразидов готовили по точной навеске. Значение pH растворов регулировали добавлением рассчитанного количества азотной кислоты или бескарбонатного гидроксида калия. Ионную силу создавали нитратом калия квалификации «х. ч.».

Тепловые эффекты диссоциации молекулярной формы соединения INH рассчитывали из данных по теплотам взаимодействия раствора гидразида изоникотиновой кислоты (c=0,3247 моль/1000 г раствора) с 0,1 М раствором KOH и теплотам разведения раствора гидразида в растворах фонового электролита.

Для определения теплот протонирования частиц INH и BH измеряли энтальпии смешения раствора азотной кислоты (c=0,4993 моль/1000 г раствора) с 0,01 М растворами гидразидов, а также теплоты разведения HNO_3 в растворах нитрата калия различной концентрации.

Измерение энтальпии в процессе (1) находили из тепловых эффектов взаимодействия раствора гидразида изоникотиновой кислоты (c=0,3247 моль/1000 г раство-

Таблица 2

Тепловые эффекты (кДж/моль) диссоциации протонированных гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот при различных температурах и ионных силах раствора

T, К	I=0,5	I=1,0	I=1,5	I=0,5	I=1,0	I=1,5
	Процесс (1)			Процесс (3)		
298	23,90±0,11	24,57±0,12	24,42±0,13	34,15±0,14	34,60±0,12	**35,37±0,10**
308	23,62±0,13	24,35±0,14	24,82±0,11	33,97±0,12	34,47±0,14	35,13±0,16
318	23,31±0,11	24,16±0,14	24,43±0,13	33,63±0,12	33,95±0,15	34,34±0,16
	Процесс (2)			Процесс (4)		
298	14,15±0,10	14,87±0,10	15,25±0,12	24,01±0,16	24,49±0,22	25,11±0,14
308	14,50±0,13	15,34±0,10	15,64±0,11	23,92±0,14	24,30±0,20	24,86±0,17
318	14,99±0,12	15,73±0,11	16,18±0,12	23,82±0,12	24,15±0,19	24,62±0,15

Таблица 3

Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора изоникотиновой кислоты (c=0,3247 моль/1000 г раствора) с 0,1 М раствором KOH при 298 К и различных значениях ионной силы

I	$-\Delta_{mix}H_3$	$\Delta_{dil}H$	ΔH_w	α_3	$\Delta_r H_3$
0,5	21,10; 21,09; 20,88	1,43±0,02	56,83	0,9900	34,15±0,14
1,0	15,27; 15,13; 15,04	6,86±0,03	56,83	0,9900	34,60±0,12
1,5	6,12; 6,08; 6,08; 6,03	15,13±0,04	56,78	0,9900	35,37±0,10

ра) с 0,3 М раствором HNO_3, а также данным о теплотах протонирования частицы INH и теплотам разведения раствора гидразида в растворах «поддерживающего» электролита.

Все измерения выполняли на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической регистрацией изменения температуры [8] при значениях ионной силы растворов 0,5; 1,0; 1,5 и температурах 298, 308 и 318 К.

Оптимизацию концентрационных условий калориметрических измерений проводили на ЭЦВМ ЕС-1050 по программе RRSU [9] с использованием данных табл. 1.

Полученные данные в виде среднеарифметических величин из 3–4 опытов приведены в табл. 2. Погрешности рассчитывали в соответствии с рекомендациями [10].

Тепловые эффекты процесса (3) находили по формуле:

$$\Delta_r H_3(\Delta_{mix}H_3-\Delta_{dil}H)/\alpha_3-\Delta H_w. \qquad (9)$$

Здесь $\Delta_{mix}H_3$ – теплота взаимодействия (кДж/моль) раствора гидразида с 0,1 М раствором гидроксида калия; $\Delta_{dil}H$ – энтальпия разведения (кДж/моль) раствора соединения INH в растворах фонового электролита; ΔH_w – тепловой эффект (кДж/моль) образования воды из ионов H^+ и OH^- [11]; α_3 – полнота протекания процесса $INH+OH^- \rightleftarrows IN^- + H_2O$, составлявшая в условиях измерений 98–99%. Теплоты ионизации частицы INH представлены в табл. 2, где погрешности характеризуют среднеквадратичное отклонение при 95%-ной доверительной вероятности. Экспериментальные величины, входящие в уравнение (9), представлены в табл. 3.

Тепловые эффкты процессов (2) и (4) определяли из данных по теплотам смешения ($\Delta_{mix}H_{2,4}$) 0,01 М раствором гидразидов изоникотиновой или бензойной кислот с раствором минеральной кислоты (HNO_3) и энтальпиям разведения раствора HNO_3 в растворах нитрата калия ($\Delta_{dil}H_{2,4}$). С учетом полноты протонирования частицы INH или BH ($\alpha_{2,4}$) искомые величины находили по соотношению:

$$\Delta_r H_{2,4} = -(\Delta_{mix}H_{2,4}-\Delta_{dil}H_{2,4})/\alpha_{2,4}. \qquad (10)$$

Значения $\Delta_r H_2$ и необходимые данные для их расчета при 298 К приведены в табл. 4. Величины $\Delta_r H_2$ и $\Delta_r H_4$ при этой и других температурах представлены в табл. 2.

Таблица 4

Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 (0,4993 моль/1000 г раствора) с 0,01 М раствором гидразида изоникотиновой кислоты при 298 К на фоне KNO_3

I	$-\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dil}H_2$, кДж/моль	α_2	Δ_rH_2
0,5	14,09 14,21 14,19 14,08	−0,75±0,03	0,946 0,946 0,945 0,945	14,15±0,10
1,0	12,13 12,25 12,25	2,14±0,04	0,954 0,955 0,954	14,87±0,10
1,5	8,33 8,54 8,39	6,28±0,05	0,960 0,961 0,961	15,25±0,12

Изменение энтальпии в реакции (1) находили по формуле:

$$\Delta_rH_1=-(\Delta_{mix}H_1-\Delta_{dil}H-\Delta_rH_2)/\alpha_1, \qquad (11)$$

где $\Delta_{mix}H_1$ – теплота взаимодействия (кДж/моль) раствора INH (c=0,3427 моль/1000 г раствора) с 0,3 М раствором азотной кислоты; $\Delta_{dil}H$ – энтальпии разведения раствора гидразида в растворах KNO_3; Δ_rH_2 – тепловые эффекты реакции, обратной реакции (2); α_1 – полнота протонирования частицы INH_2^+ (~95%). Величины Δ_rH_1 приведены в табл. 2.

Стандартные тепловые эффекты реакций находили экстраполяцией МНК значений Δ_rH (табл. 2) на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [12]:

$$\Delta_rH-\Delta z^2\Psi(I)=\Delta_rH^\circ+iI, \qquad (12)$$

где Δ_rH и Δ_rH° – тепловые эффекты (кДж/моль) при конечных значениях ионной силы и при I=0 соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисляемая теоретически; i – эмпирический коэффициент.

Обсуждение результатов

О влиянии концентрации фонового электролита на энтальпии последовательного отщепления протонов от частиц INH_3^{2+} и BH_2^+ можно судить по зависимости на рис. 1. Увеличение ионной силы раствора приводит к возрастанию эндотермичности изучаемых процессов (i=0,44÷1,67). Рост температуры (рис. 2) оказывает противоположное действие. Только для процесса (2) характерно увеличение эндотермичности при увеличении температуры (табл. 5).

Стандартные термодинамические характеристики реакций (1)–(4) приведены в табл. 5. Анализ этих данных показывает определенную аналогию энтальпийных и энтропийных изменений в процессах (1) и (4) при заметном различии величин Δ_rG° этих реакций. Тепловые эффекты Δ_rH_1 и Δ_rH_4 почти не зависят от температуры ($\Delta_rC_p^\circ$=4±12 и 2±16 Дж/моль·К соответственно). Сходство термодинамических параметров процессов (1) и (4) может рассматриваться как указание на одинаковую природу протонодонорных центров в обоих случаях – гидразидный атом азота. Это подтверждает схему Альберта депротонирования частицы INH_3^{2+}.

Таблица 5

Стандартные термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах гидразидов изоникотиновой (INH) и бензойной (BH) кислот

T, К	$\Delta_r G°$, кДж/моль	$\Delta_r H°$, кДж/моль	$-\Delta_r S°$, Дж/моль·К	$\Delta_r G°$, кДж/моль	$\Delta_r H°$, кДж/моль	$-\Delta_r S°$, Дж/моль·К
	Процесс (1)			Процесс (3)		
298	8,56±0,91	23,70±0,17	−50,8±3,1	62,45±0,40	32,86±0,20	99,2±1,5
308	8,02±0,94	23,79±0,19	−50,2±3,2	63,42±0,41	32,71±0,20	99,6±1,5
318	7,55±0,97	23,62±0,17	−50,5±3,1	64,44±0,43	32,44±0,20	100,6±1,5
	Процесс (2)			Процесс (4)		
298	20,43±0,34	13,64±0,16	22,8±1,3	17,47±0,63	23,44±0,25	−20,0±2,3
308	20,65±0,35	14,08±0,19	21,3±1,3	17,29±0,65	23,44±0,23	−19,9±2,2
318	20,83±0,37	14,45±0,18	20,1±1,3	17,06±0,67	23,41±0,20	−19,9±2,2
298 [13]	29,74	21,20	28,6			

Примечание. Значения $\Delta_r C_p°$ для процессов (1), (2), (3) и (4) соответственно равны — 4±12, 41±12, —21±14 и —2±16 Дж/моль·К. Данные работы 13 относятся к процессу PyH+ ⇌ ⇌ Py+H+, где PyH+ — пиридиний-катион.

Авторы [3] показали, что влияние гидразидной группировки на свойства атома азота гетероцикла пренебрежимо мало. Тем не менее энтальпия ионизации пиридиний катиона [13] (PyH^+, табл. 5) заметно отличается от $\Delta_r H$ диссоциации протона гетероциклического атома азота гидразида изоникотиновой кислоты. Различие в величинах $\Delta_r S°$ рассматриваемых процессов невелико (6 Дж/моль·К), но тепловые эффекты диссоциации в сравнимых условиях равны 13,64 и 21,20 кДж/моль соответственно. Изменение характеристик связи =NH— гетероцикла вызывается, по-видимому, влиянием атома кислорода группы —C=O.

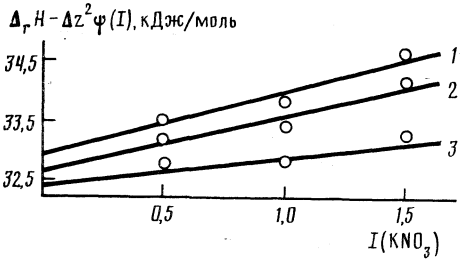


Рис. 1

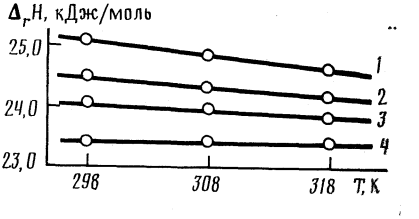


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации фонового электролита на теплоты диссоциации частицы INH при различных температурах: *1* – 298, *2* – 308, *3* – 318 К

Рис. 2. Температурная зависимость ионизации протонированного гидразида бензойной кислоты на фоне KNO_3 при различных значениях ионной силы: *1* – 1,5; *2* – 1,0; *3* – 0,5; *4* – 0

Значения $\Delta_r S°$ процессов (1) и (4) положительны. Это указывает на большее структурирующее действие исходных частиц по сравнению с продуктами диссоциации. Для частицы INH_3^{2+} вследствие более высокого заряда эти эффекты выражены сильнее.

Ранее было показано [8], что для изозарядных реакций изменение теплоемкости, как правило, близко к нулю. Это характерно и для процесса (4). Небольшие положительные величины $\Delta_r C_p^\circ$ в процессах без изменения числа заряженных частиц (ионизация катиона INH_2^+) также отмечались ранее для некоторых других азотсодержащих соединений.

Список литературы

1. *Cingolani E., Gandiano A.* // Rend 1st super sanita. 1954. V. 17. № 7. P. 601.
2. *Цанич В., Джерджевич Р.* // Гласник хэм. друштва. 1956. Т. 21. № 4. С. 193.
3. *Титов Е. В., Греков А. П., Рыбаченко В. И., Шевченко В. В.* // Теор. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. № 6. С. 742.
4. *Попель А. А., Щукин В. А.* // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1917.
5. *Михайлов О. В., Половняк В. К.* // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 936.
6. *Albert A.* // Nature. 1956. V. 177. P. 541.
7. *Васильев В. П., Кочергина Л. А., Гаравин В. Ю., Ибрагим Б.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 929.
8. *Гаравин В. Ю.* Термодинамика реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах имидазола, бензимидазола, гистамина, L-гистидина и α-аланина: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1985. 176 с.
9. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
10. *Корнилов А. Н.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 12. С. 3996.
11. *Васильев В. П., Шеханова Л. Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
12. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 165.
13. *Пятачков А. А.* Влияние сольватации реактантов на равновесия и тепловые эффекты реакций комплексообразования иона никеля(II) с en, py и bipy и кислотной диссоциации enH^+, enH_2^{2+}, pyH^+ и $bipyH^+$ в водных растворах диоксана: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР, 1984. 176 с.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
19.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 541.141.8

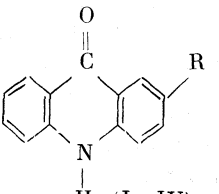
© 1991 г.

Валькова Г. А., Королькова Н. В., Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Разношинский А. И., Южаков В. И., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н.

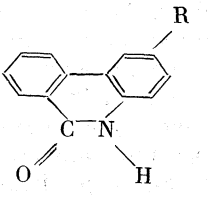
ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ПРОЦЕССЫ ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДОНА И ФЕНАНТРИДОНА

Для изомерных молекул акридона и фенантридона и их галоген- и станнильных производных рассчитаны значения констант скорости излучательных и безызлучательных процессов и проанализированы вероятности переходов из низших электронных возбужденных состояний. Показано, что орбитальная природа состояний оказывает существенное влияние на величину констант скорости фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в молекулярных системах.

В сложных молекулярных системах возможны различные пути дезактивации электронно-возбужденных состояний, вероятность которых зависит от их относительного положения и орбитальной природы [1, 2]. Среди различных безызлучательных переходов важную роль играют те из них, которые приводят к фотохимической дезактивации электронных возбужденных состояний. Фотохимические реакции, в которых принимают участие молекулы, находящиеся в триплетном состоянии, конкурируют с быстрыми фотофизическими излучательными и безызлучательными процессами. Поскольку эффективность любого процесса связана с вероятностью протекания отдельных стадий, соотношение констант скорости излучательных и безызлучательных переходов между различными состояниями является важной характеристикой сложных молекулярных систем. В связи с этим в настоящей работе на примере изомерных молекул акридона (I), фенантридона (V) и их производных (II–IV, VI–VIII)



(I–IV)



(V–VIII)

R = H(I, V), Br(II, VI), I(III, VII), $SnBu_3$(IV, VIII).

рассчитаны значения констант скорости процессов и проанализированы вероятности излучательных и безызлучательных переходов из низших синглетных и триплетных состояний, характеризующихся разной орбитальной природой и величиной энергетического интервала S_0-S_1 и T_1-S_0.

Для выяснения путей дезактивации электронно-возбужденных состояний исследуемых молекулярных систем нами ранее были определены основные спектрально-люминесцентные характеристики I–VIII: положения уровней энергии, квантовые выходы люминесценции, времена жизни фосфоресценции [3, 4], спектры $T-T$-поглощения [5, 6], а также квантовые выходы фотохимических превращений молекул [7].

В настоящей работе, используя метод лампового и лазерного флеш-фотолиза, мы измерили выходы интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние для фенантридона (V) и его производных (VI–VIII), 2-трибутилстаннильного производного акридона (IV), а также времена жизни флуоресценции фенантридона и его производных (V–VIII) и на основе полученных экспериментальных данных рассчитали константы скорости излучательных и безызлучательных процессов в изученных молекулярных системах.

Синтез и методы очистки исследованного ряда соединений рассмотрены в [8–10]. В качестве источника возбуждающего света использована ксеноновая импульсная лампа ИФП-5000 с длительностью вспышки на полувысоте 30–40 мкс и энергией 100 Дж, а также азотный лазер ЛГИ-505 с длиной волны $\lambda=337$ нм, $E=20$ Дж, $t=5$ нс. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние измеряли относительным методом [11]. В качестве стандартного вещества при определении $\varphi_{S_1T_1}$ в случае фенантридона и его производных был выбран фенантрен ($\varphi_{S_1T_1}=0{,}7$ [12]), а в случае трибутилстаннильного производного акридона – *N*-этилакридон ($\varphi_{S_1T_1}=0{,}28$ [13]). Точность определения выхода интеркомбинационной конверсии составила 30%. Метод получения и обработки спектров триплет-триплетного поглощения описан в [6]. Для определения времен жизни флуоресценции кинетика затухания свечения регистрировалась с помощью пикосекундного лазерного флуориметра. Источником возбуждения служил импульсный ИАГ: Nd^{3+}-лазер (четвертая гармоника с $\lambda=255$ нм) с длительностью вспышки 30 пс. Регистрация флуоресценции производилась через граничный светофильтр ОС-13. Математическая обработка кинетики затухания флуоресценции осуществлялась модельной кривой вида $\Phi(t)=C\exp(-t/\tau)$. Полученные результаты представлены в таблице.

Степень участия *l*-электронов гетероатомов азота в формировании электронно-возбужденных состояний для исследованных рядов соединений различна. Орбитальная природа электронно-возбужденных синглетных и триплетных состояний акридона отнесена к $\pi l\pi^*$-типу [3]. В отличие от этого спектральные свойства фенантридона (V) определяются в основном вкладами $\pi\pi^*$- и $l\pi^*$-конфигураций. Вклад *l*-электронов атомов азота в формирование триплетного состояния молекул фенантридона уменьшен по сравнению с синглетным, т. е. фосфоресценция фенантридона отнесена к $\pi\pi^*$-типу, а флуоресценция – к $\pi l\pi^*\pi_n^*$ [14] (рисунок), что подтверждено квантово-химическими расчетами [15]. Об этом же свидетельствует анализ проведенных нами измерений времен жизни флуоресценции и фосфоресценции в этанольных растворах. Время жизни фосфоресценции молекул фенантридона составляет 5,5 с. Оно сравнимо по величине со временами жизни фосфоресценции би-

Соединение	T, К	φ_f	$\tau_f \cdot 10^9$, с	φ_{ph}	τ_{ph}, с	$\varphi_{S_1T_1}$	$\varphi_{ф.д.}$	$k_{S_1T_1} \times 10^{-7}$ с$^{-1}$	$k_f \cdot 10^{-7}$, с$^{-1}$	k_{ph}, с$^{-1}$	$k_{T_1S_0} \times 10^{-7}$, с$^{-1}$	$k_{S_1S_0} \times 10^{-7}$, с$^{-1}$	$k_{ф.д.}$, с$^{-1}$
I	293 77	0,75 0,78	10,6 12,9	0,014	2,5	0,10	–	0,9	7,0	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,34	1,5	–
II	293 77	0,56 0,60	7,4	0,085	0,034	0,52	0,002	7,0	7,5	4,80	24,6	<0,1	0,11
III	293 77	0,22 0,27	4,1	0,110	0,005	0,82	0,040	20,0	5,3	26,80	173,2	<0,1	10,2
IV	293 77	0,42 0,50	13,6	0,033	0,20	0,38	0,0001	2,8	3,0	0,43	4,56	1,5	0,001
V	293 77	0,25 0,31	0,53	0,51	5,5	0,63	–	118	47,0	0,147	0,034	23,0	–
VI	293 77	0,02 0,06	0,50	0,62	0,079	0,83	0,006	164	3,4	9,45	3,20	30,6	0,09
VII	293 77	0,01 0,03	0,56	0,67	0,008	0,92	0,110	165	1,7	81,80	30,5	12,3	15,2
VIII	293 77	0,10 0,17	0,40	0,60	0,32	0,70	0	175	25,0	2,67	0,45	50,0	–

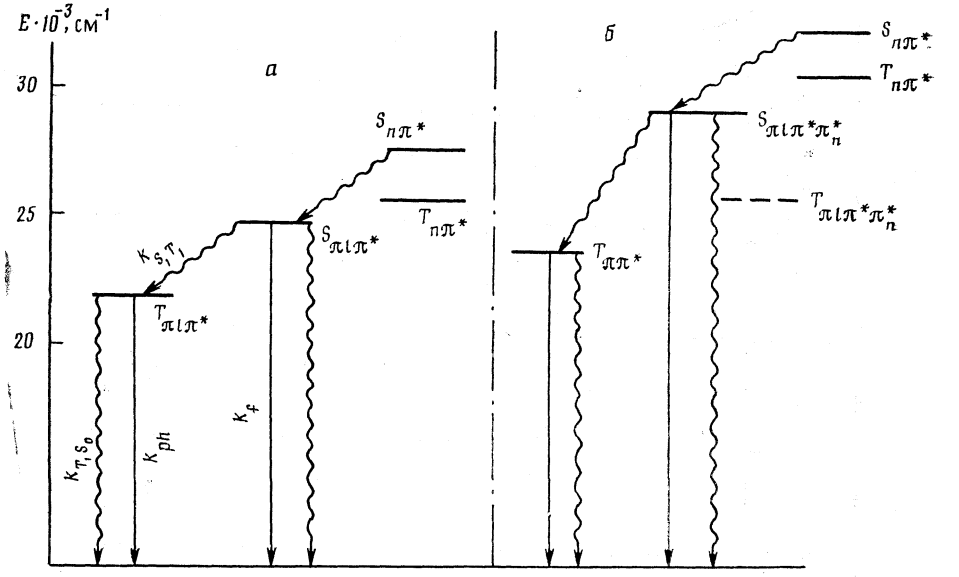


Схема относительного расположения уровней энергии электронно-возбужденных состояний и процессов их дезактивации для молекул акридона (*а*) и фенантридона (*б*) в растворе этанола

фенила (τ_{ph}=4,9 с [16]) и флуорена (τ_{ph}=4,9 с [17]). Измеренное нами время жизни флуоресценции фенантридона на два порядка меньше (τ_f=0,53 нс), чем соответствующее значение для бифенила (τ_f= =16 нс) и флуорена (τ_f=10 нс [16]). Это может также являться дополнительным свидетельством в пользу того, что вклад электронных конфигураций бифенильной подсистемы в формирование электронной структуры синглетного состояния фенантридона, ответственного за флуоресценцию, уменьшен по сравнению со вкладом, вносимым электронными конфигурациями, принадлежащими к центральному фрагменту, включающему лактамную группу.

Заметное влияние на положение уровней энергии различной орбитальной природы и мультиплетности, а также на пути дезактивации энергии электронного возбуждения оказывает введение в молекулу заместителей, содержащих атомы галогенов. При этом, как правило, наблюдается уменьшение выходов флуоресценции, времен жизни люминесценции, в то время как выходы фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии увеличиваются [17, 18]. Следует отметить, что уменьшение времени жизни люминесценции при введении тяжелых атомов в рассмотренные нами молекулярные системы наблюдали только в случае акридона и его производных (см. таблицу). Аналогичные заместители, введенные в бифенильную подсистему фенантридона, оказывают слабое влияние на времена жизни флуоресценции, но вызывают значительное уменьшение τ_{ph} (таблица). По-видимому, такая зависимость длительности люминесценции при наличии тяжелого атома в молекуле связана с различной орбитальной природой излучательных флуоресцентного и фосфоресцентного состояний. Поскольку в формирование триплетного состояния определяющий вклад вносят электронные конфигурации бифенильной подсистемы, заместители оказывают

такое же влияние на длительность фосфоресценции соединений V—VIII, как и в случае введения тяжелых атомов в ароматические соединения (например, нафталин, трифенилметан [17], азафенантрен [18]). Так как основной вклад в формирование синглетного возбужденного состояния фенантридона и его производных вносят электронные конфигурации центрального фрагмента с лактамной группой, введение заместителей в бифенильную подсистему не оказывает существенного влияния на длительность флуоресценции, что и наблюдается экспериментально.

Полученные спектрально-люминесцентные данные позволили рассмотреть схему процессов, происходящих в исследованных молекулярных системах (рисунок), и рассчитать константы скорости фотофизических процессов, а в случае производных акридона (II—IV) и фенантридона (VI—VIII) сопоставить константы скорости излучательных и безызлучательных переходов с константами скорости фотохимического превращения молекул (таблица). При этом константа скорости фотохимической диссоциации рассчитывалась по формуле:

$$k_{\text{ф.д.}} = \frac{\varphi_{\text{ф.д.}}(k_f + k_{S_1S_0} + k_{S_1T_1})(k_{\text{ph}} + k_{T_1S_0})}{k_{S_1T_1} - \varphi_{\text{ф.д.}}(k_f + k_{S_1S_0} + k_{S_1T_1})},$$

полученной из рассмотрения схемы фотопроцессов, происходящих в молекулярной системе после поглощения света с учетом того, что основным процессом фотопревращения исследованных молекул II—IV, VI—VIII является фотодиссоциация по связи Ar—X (X=Br, I, $SnBu_3$). Квантовые выходы процессов фотодиссоциации $\varphi_{\text{ф.д}}$ были определены в [7]. Константы скорости фотофизических процессов определялись по формулам, приведенным в [17].

Известно, что электронный матричный элемент безызлучательного перехода в случае интеркомбинационной конверсии имеет малую величину, когда орбитали начального и конечного состояний слабо перекрываются. В случае акридона (I) интеркомбинационная конверсия осуществляется между электронными синглетным и триплетным состояниями одной орбитальной природы ($\pi l\pi^*$), тогда как для фенантридона эти состояния характеризуются разной орбитальной природой: триплетное — $\pi\pi^*$-, синглетное — $\pi l\pi^*\pi_n^*$-типа. Во втором случае интеграл перекрывания имеет бо́льшую величину, что приводит к возрастанию матричного элемента перехода для фенантридона ($\langle M^2\rangle$=6,4 $см^{-2}$) по сравнению с акридоном ($\langle M^2\rangle$=0,5 $см^{-2}$ [2]). При этом константа скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние для фенантридона на два порядка превышает соответствующее значение для акридона ($k^{\text{V}}_{S_1T_1}=118\cdot10^7$ $с^{-1}$, $k^{\text{I}}_{S_1T_1}=0{,}9\cdot10^7$ $с^{-1}$). При введении в молекулярную систему тяжелых атомов усиливается спин-орбитальное взаимодействие, а следовательно, возрастает величина электронного матричного элемента перехода (сравнить $\langle M^2\rangle^{\text{VIII}}$=2600, $\langle M^2\rangle^{\text{III}}$=830 $см^{-2}$). Это приводит к увеличению константы скорости интеркомбинационной конверсии $k_{S_1T_1}$ в случае производных акридона и фенантридона. Следует отметить, что введение тяжелого атома в молекулярную систему оказывает более существенное влияние на изменение константы скорости $k_{S_1T_1}$ в случае производных акридона по сравнению с производными фенантридона ($k^{\text{I}}_{S_1T_1}=0{,}9\cdot10^7$, $k^{\text{III}}_{S_1T_1}=20\cdot10^7$, $k^{\text{V}}_{S_1T_1}=118\cdot10^7$, $k^{\text{VII}}_{S_1T_1}=165\cdot10^7$ $с^{-1}$).

Дезактивация электронного возбуждения в молекулах, находящихся в триплетном состоянии, происходит в результате процессов, связанных с безызлучательной интеркомбинационной конверсией $T_1 \rightsquigarrow S_0$, фосфоресценцией $T_1 \rightarrow S_0$ и фотохимической реакцией. В данном случае для рассмотренных молекул (II—IV и VI—VIII) происходит реакция фотодиссоциации. Соотношение между указанными процессами зависит от энергетического интервала между нижним триплетным и основным состояниями. При его уменьшении наблюдается усиление безызлучательной дезактивации в случае производных акридона (например, E_T^{III}= =20 000 см$^{-1}$, $k_{T_1S_0}$=173 с$^{-1}$) по сравнению с производными фенантридона (E_T^{VII}=23 695 см$^{-1}$, $k_{T_1S_0}^{VII}$=30,5 с$^{-1}$).

В изученных производных акридона и фенантридона орбитали атомов заместителей принимают непосредственное участие в формировании электронной структуры состояний, ответственных за спектрально-люминесцентные свойства. При этом заместители вносят вклад в процесс перераспределения энергии возбуждения и становятся активными центрами фотофизической и фотохимической дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул. Экспериментально установлено, что квантовый выход фотодиссоциации производных акридона в ~3 раза ниже, чем для аналогичных галоген- и станнильных производных фенантридона [7]. Бóльшая фотостабильность 2-трибутилстаннильных производных акридона (IV) и фенантридона (VIII) по сравнению с галогенпроизводными объясняется меньшим вкладом орбиталей атомов олова в формирование электронной структуры молекул [4]. Произведенные нами расчеты констант скорости фотохимической диссоциации на примере иодпроизводных акридона (III) и фенантридона (VII) показали, что в случае VII вероятность фотопревращения ($k_{ф.д}^{VII}$=15,2) в ~1,5 раза превышает соответствующую величину для аналогичного производного акридона (III) ($k_{ф.д.}^{III}$=10,2). Подобное различие вероятностей процесса фотодиссоциации в производных акридона и фенантридона связано с особенностями электронного строения фотохимически активного состояния этих молекулярных систем. В случае производных фенантридона (VI—VIII) основной вклад в формирование триплетного состояния $\pi\pi^*$-типа вносят орбитали бифенильной подсистемы и l_p- и v_d-орбитали заместителей, причем заместители вносят существенный вклад, что приводит к увеличению эффективности фотопроцесса. Это подтверждается и проведенными квантово-химическими расчетами [19], которые показали, что вклад орбиталей заместителей в формирование триплетных возбужденных состояний производных фенантридона на порядок превосходит соответствующую величину для производных акридона.

Таким образом, в настоящей работе на примере галоген- и станнильных производных акридона и фенантридона показано, что орбитальная природа состояний оказывает существенное влияние на величину констант скорости фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в молекулах. Введение заместителей приводит к изменению орбитальной природы состояний, что отражается на соотношении вероятностей излучательных и безызлучательных переходов и соответственно на спектрально-люминесцентных и фотохимических свойствах молекул. На основании экспериментально полученных спектрально-люминесцентных характеристик и рассчитанных на их основе констант скорости излучательных и безызлучательных процессов для рассмотренных

рядов соединений установлены наиболее вероятные пути дезактивации энергии электронного возбуждения молекул. Показано, что рост вклада l_p- и v_d-орбиталей заместителей в формирование низших электронных возбужденных состояний производных акридона и фенантридона приводит к снижению эффективности флуоресценции и возрастанию эффективности безызлучательных процессов, включая фотохимические.

Список литературы

1. *Шигорин Д. Н.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 1894.
2. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами/ Под ред. Я. М. Колотыркина и Д. Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 182 с.
3. *Валькова Г. А., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 4. С. 884.
4. *Валькова Г. А., Руденко Н. А., Шигорин Д. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2772.
5. *Щербо С. Н., Валькова Г. А., Шигорин Д. Н.* // Там же. 1981. Т. 55. № 3. С. 795.
6. *Рыжиков М. Б., Королькова Н. В., Родионов А. Н., Валькова Г. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3112.
7. *Валькова Г. А., Руденко Н. А., Сорокина Р. С. и др.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 1032.
8. *Валькова Г. А., Сахно Т. В., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н. и др.* // Там же. 1980. Т. 54. № 9. С. 2416.
9. *Gilman H., Eisch J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5479.
10. *Рыбакова Л. Ф., Сорокина Р. С., Петров Э. С. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. Т. 62. № 3. С. 749.
11. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Н. М. Эмануэля и Г. Б. Сергеева. М.: Высш. школа, 1980. С. 162.
12. *Барлтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. С. 126.
13. *Щербо С. Н.* Исследование природы и процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний некоторых производных акридона: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979, 142 с.
14. *Шигорин Д. Н., Валькова Г. А., Сахно Т. В., Андриевский А. Н.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 730.
15. *Сахно Т. В., Коноплев Г. Г., Валькова Г. А., Шигорин Д. Н.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 730.
16. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. О. Л. Беккера. Л.: Химия, 1976. С. 373.
17. *Birks J. B.* Organic Molecular Photophysics. V. 2. L., 1975. P. 126.
18. *Masetti F., Mazzucato U.* // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 301.
19. *Руденко Н. А.* Орбитальная структура подсистем молекул $\sigma\pi n l$-класса и их спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства: Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1988. 196 с.

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

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

Поступила в редакцию
11.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.141.1

© 1991 г.

Капинус Е. И., Холоденко Ю. В.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ВОЗБУЖДЕНИЯ ОТ Pd-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА К АЗУЛЕНУ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Изучено тушение фосфоресценции палладий-тетрафенилпорфина (Pd ТФП) азуленом в твердом растворе в октаацетилсахарозе, которое осуществляется вследствие обменно-резонансного переноса возбуждения. Из анализа кинетики затухания фосфоресценции при 77 и 293 К определены параметры, характеризующие зависимость вероятности переноса возбуждения W от расстояния между реагентами ρ: $W=W_0 \exp(-2\rho/L)$. Установлено, что константа пространственного затухания L имеет аномально большую величину ~0,7÷0,8 нм; величины L и W_0 слабо зависят от температуры. Высказано предположение, что обменное взаимодействие в обсуждаемых системах осуществляется с участием медиаторных состояний.

Безызлучательный триплет-триплетный перенос энергии возбуждения осуществляется, как известно, по обменно-резонансному механизму [1]. Считается, что вероятность переноса возбуждения W в таких системах экспоненциально убывает с увеличением расстояния между реагентами

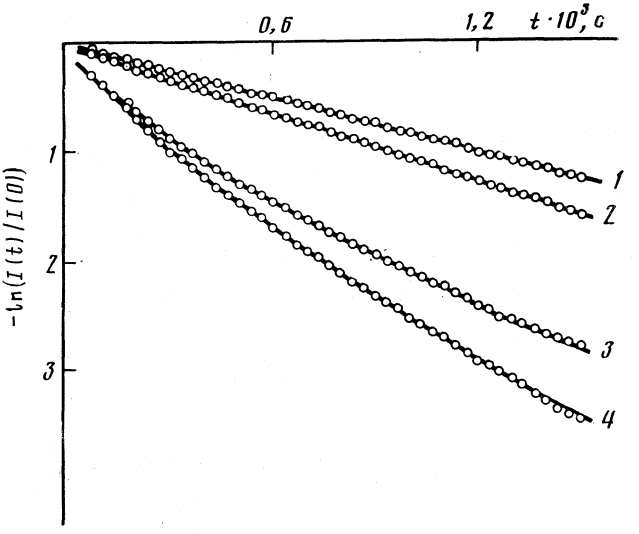
$$W=W_0 \exp(-2\rho/L), \qquad (1)$$

где L — параметр пространственного затухания, независящий от ρ. Величина предэкспоненциального множителя определяется перекрытием нормированных спектра люминесценции донора и сечения поглощения акцептора [1]. Если перенос энергии возбуждения осуществляется вследствие непосредственного перекрывания волновых функций донора и акцептора, то константа L не сильно отличается от значения 0,1 нм. Однако для некоторых систем постоянная затухания может составлять 0,2—0,3 нм [1, 2].

В данной работе установлено, что для тушения фосфоресценции палладий-тетрафенилпорфина (Pd ТФП) азуленом в твердом растворе в октаацетилсахарозе значение L составляет величину ~0,8 нм при комнатной температуре и уменьшается до ~0,7 нм при охлаждении раствора до 77 К. Найденные высокие значения параметра пространственного затухания можно объяснить сверхобменным механизмом взаимодействия донора и акцептора.

Экспериментальная часть

Октаацетилсахарозу получали ацелированием сахарозы уксусным ангидридом с последующей перекристаллизацией полученного продукта [3].



Кинетические кривые затухания фосфоресценции Pd ТФП в октаацетилсахарозе в отсутствие (*1* и *2*) и в присутствии (*3* и *4*) азулена концентрации 0,104 моль/л (концентрация Pd ТФП – $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при 77 (*1*, *3*) и 293 К (*2*, *4*). Точки – экспериментальные значения, непрерывная линия – расчет по уравнениям (4)–(6), значения L и W_0 указаны в таблице

Кинетику дезактивации триплетных молекул Pd ТФП изучали на установке импульсного фотолиза (энергия вспышки до 100 Дж, длительность вспышки 10 мкс). С помощью аналогоцифрового преобразователя Ф 7077/2 экспериментальные данные по кинетике затухания фосфоресценции Pd ТФП выводились в цифровом виде и использовались при последующей обработке на ЭВМ. Для улучшения отношения сигнал / шум проводили накопление сигналов при многократном повторении вспышек. Фотовозбуждение исследовавшихся растворов осуществляли светом, соответствующим полосе Соре металлопорфирина.

Изучали растворы, дегазированные на высоковакуумной установке путем многократного повторения цикла откачка до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па – плавление раствора – отверждение. Сплавленная октаацетилсахароза представляет собой стеклообразное твердое вещество с температурой плавления ~360 К [3]. В жидком состоянии октаацетилсахароза хорошо растворяет Pd ТФП и азулен.

Обсуждение результатов

При фотовозбуждении Pd ТФП фосфоресцирует при комнатной температуре как в жидких, так и в твердых дегазированных растворах. Спектр фосфоресценции содержит две полосы, расположенные вблизи 14 500 и 13 100 $см^{-1}$ [4, 5].

Азулен эффективно дезактивирует триплетно-возбужденные состояния порфиринов [6]. Перенос электрона от триплетно-возбужденных молекул порфиринов к молекулам азулена термодинамически невыгоден, поскольку азулен подобно другим ароматическим углеводородам обладает низким сродством к электрону. В то же время триплетное состояние азулена имеет довольно низкую энергию ($\leqslant 14\,000$ $см^{-1}$) [6]. Поэтому в процессах тушения триплетных состояний порфиринов азулен, вероятнее всего, играет роль акцептора энергии возбуждения.

Затухание фосфоресценции Pd ТФП в твердом дегазированном растворе в октаацетилсахарозе удовлетворительно описывается экспоненциальным законом (рисунок). Длительность фосфоресценции увеличи-

вается при переходе от комнатной температуры к 77 К (таблица). При введении азулена в твердый раствор Pd ТФП в октаацетилсахарозе затухание фосфоресценции металлопорфирина становится неэкспоненциальным (рисунок).

Для описания кинетики затухания люминесценции в твердом растворе после возбуждения δ-образным импульсом света при экспоненциальной зависимости вероятности переноса от расстояния между реагентами (1) и когда $c_A V_A/2 \ll 1$ (c_A и V_A — концентрация и мольный объем акцептора) [1, 7] справедливо следующее выражение [8]:

$$I(t)=I(0)\exp\left[-t/\tau_0-c_A H_1^{\infty}(t)\right], \qquad (2)$$

$$H_a^b(t)=\int_a^b F(x,t)\,dx, \qquad (3)$$

$$F(x,t)=4\pi R_0^3\left\{1-\exp\left[-W_0 t\exp\left(\frac{2R_0}{L}(1-x)\right)\right]\right\}x^2,$$

где $I(0)$ и $I(t)$ — интенсивности люминесценции в начальный момент времени и момент времени t; τ_0 — время жизни возбужденного донора в отсутствие акцептора; R_0 — радиус максимального сближения реагентов.

Влияние температуры на параметры триплет-триплетного переноса энергии от Pd ТФП к азулену в октаацетилсахарозе

T, К	L, нм	lg W_0	σ^2	$1/\tau_0$, $с^{-1}$
77	0,70±0,05	4,6±0,8	$5{,}9\cdot10^{-4}$	829±16
293	0,82±0,05	4,4±0,8	$1{,}7\cdot10^{-3}$	1043±20

Нижний предел интегрирования в выражении для $H_1^{\infty}(t)$, равный единице, обусловлен тем, что из области интегрирования исключен «запрещенный объем» и таким образом учтена невозможность попадания молекул донора и акцептора в одно и то же место. Однако, как показано ниже, учет «запрещенного объема», ведущий к большим вычислительным сложностям и потере точности [8], не является необходимым в исследованной нами системе. Формулу (2) можно представить в виде

$$I(t)=I(0)\exp\left[-t/\tau_0-c_A H_0^{\infty}(t)+c_A H_0^{1}(t)\right]. \qquad (4)$$

При тушении фосфоресценции Pd ТФП азуленом в жидких растворах величина L составляет ~0,8 нм [9]. Это позволяет предположить, что и для тушения в твердом растворе параметр L имеет аномально большую величину. Приведенные ниже результаты подтверждают справедливость этого предположения. Для молекул Pd ТФП и азулена, форма которых сильно отличается от шарообразной, радиус максимального сближения R_0 должен лежать между значениями 0,36 и 1,1 нм. Первое из этих значений соответствует «сэндвичевому» расположению частиц, а второе — одной из конфигураций типа «ребро к ребру». Для указанных значений параметров объем ферстеровской сферы (ее радиус определяется как расстояние, на котором $W\tau_0=1$) оказывается существенно больше, чем объем сферы радиуса R_0 даже для низких значений $W_0 \sim 1\cdot10^4$ $с^{-1}$. В этом случае вели-

чиной $H_0^1(t)$ в (4) в первом приближении можно пренебречь по сравнению с $H_0^\infty(t)$ [7]. Согласно [10], для $H_0^\infty(t)$ справедливо выражение

$$H_0^\infty(t)=\frac{\pi L^3}{6}g(Z), \quad Z=W_0t. \tag{5}$$

При достаточно больших временах, когда $e^{-z}(\ln Z)^3Z^{-2}\ll 1$ функцию $g(Z)$ можно представить в виде [10]

$$g(Z)=\ln^3 Z+1{,}732\ln^2 Z+5{,}934\ln Z+5{,}445. \tag{6}$$

Как указывалось, уравнение (2) справедливо в случае δ-образного импульса возбуждающего света. Но этим уравнением можно воспользоваться и при иной форме импульса возбуждения после его прекращения, если характерное время затухания исследуемого сигнала значительно превышает длительность возбуждающего импульса. Однако в этом случае величина $I(0)$ не является экспериментально измеряемой. Остается также некоторая неопределенность в выборе временного положения эффективного возбуждающего δ-импульса. При обработке данных по затуханию фосфоресценции Pd ТФП в твердых растворах по уравнениям (4)–(6) в пренебрежении членом, содержащим $H_0^1(t)$, были использованы значения $I(t)$ при $t\geqslant 70$ мкс.

Для нахождения минимума среднеквадратичного отклонения

$$\sigma^2=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}[I^{\text{эксп}}(t)-I^{\text{расч}}(t)]^2$$

варьировались параметры $I(0)$, W_0 и L. Минимизацию проводили по методу локальных вариаций [11]. Оказалось, что варьирование временного положения эффективного δ-импульса не приводит к существенному снижению σ^2 и оказывает лишь незначительное влияние на величины W_0 и L. Расчет величины $H_0^1(t)$ при найденных таким образом значениях W_0 и L показал, что во всем интервале времен величина $H_0^1(t)$ не превышает 2% от значения $H_0^\infty(t)$ как для 77 К, так и для 293 К. Поэтому учет $H_0^1(t)$ в (4) на последующих шагах итерационного процесса не приводит к заметному изменению значений параметров переноса энергии. При обработке различных участков кинетической кривой было установлено, что величины L и W_0 практически не зависят от t. Соответствующие значения параметров переноса приведены в таблице.

Следует отметить, что спектр фосфоресценции Pd ТФП перекрывается со спектром поглощения азулена. Интеграл перекрытия при комнатной температуре, например, составляет величину $\sim 10^{-16}$ см^3/М. Хотя триплет-синглетный диполь-дипольный перенос энергии возбуждения запрещен по спину, его нельзя априори исключить без изучения этого вопроса. Если перенос возбуждения происходит в твердом растворе при хаотическом распределении реагентов по объему в результате диполь-дипольного взаимодействия, то с учетом запрещенного объема затухание люминесценции также описывается формулой (2), однако выражение для $H_1^\infty(t)$ имеет другой вид [12]. Из-за запрета по спину и с учетом величины интеграла перекрытия радиус ферстеровской сферы R_Φ оказывается существенно меньше R_0. Причем $\left(\frac{R_\Phi}{R_0}\right)^6\frac{t}{\tau_0}\ll 1$ во всем исследованном диапазоне вре-

мен. В этом случае затухание люминесценции в присутствии тушителя является практически экспоненциальным и [12]

$$H_1^{\infty}(t) \approx \frac{4}{3}\pi \frac{R_{\text{ф}}^6}{R_0^3}\frac{t}{\tau_0}. \qquad (7)$$

Полученные нами кинетические данные не удовлетворяют уравнениям (2) и (7), что свидетельствует в пользу обменного механизма тушения.

В случае, когда перенос возбуждения осуществляется вследствие непосредственного перекрывания волновых функций донора и акцептора, величина L определяется постоянными пространственного затухания волновых функций молекул реагентов. Если при этом процесс обусловлен взаимодействием состояний с небольшими главными квантовыми числами, то значение L не может сильно отличаться от 0,1 нм. Нижнее триплетно-возбужденное состояние Pd ТФП, как и у большинства ароматических соединений, относится к π, π^*-типу [4, 5]. Тем не менее для тушения фосфоресценции Pd ТФП азуленом найденные нами значения L намного превышают ожидаемые. Отметим также, что высокие значения L характерны для некоторых жидкофазных процессов обменного тушения возбужденных состояний органических соединений акцепторами электрона [13] и энергии [9].

Высокие значения L можно объяснить тем, что взаимодействие донора и акцептора происходит по сверхобменному механизму с участием медиаторных состояний. Мы предполагаем, что роль медиаторов при обменном взаимодействии двух молекул в конденсированной фазе могут играть флуктуационные состояния среды, подобные автолокализованным состояниям полярного типа [14]. Данные таблицы показывают, что величина W_0 практически не меняется с охлаждением раствора более чем на 200 К. Влияние температуры на W_0, возможно, обусловлено изменением франк-кондовского фактора, который определяется интегралом перекрытия нормированного спектра люминесценции донора с сечением поглощения акцептора [1]. Для исследовавшейся системы положение и форма полос этих спектров слабо зависят от температуры.

Существенное изменение температуры также практически не сказывается на величине параметра пространственного затухания. В рамках флуктуационной модели [14] величина L может определяться энергией флуктуационных состояний и их эффективной концентрацией. С ростом температуры увеличивается энергия этих состояний и растет их концентрация [14]. Эти эффекты оказывают противоположное влияние на параметр L. Возможно с этим связано слабое влияние температуры на показатель спада.

Список литературы

1. *Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
2. *Бажин Н. М., Королев В. В., Хмелинский И. В., Камышан С. В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по фотохимии. Новосибирск, 1989. Ч. 1. С. 17.
3. *Linstead R. P., Rutenberg A., Dauben W. G., Evans W. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 11. P. 3260.
4. *Harriman A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 7. P. 1281.
5. *Gouterman M.* // The Porphyrins. V. 3. Physical Chemistry. Part A/Ed. by D. Dolphin. N. Y.: Acad. Press, 1978. P. 1–165.
6. *Капинус Е. И., Алексанкина М. М., Старый В. П., Лампека Я. Д., Дилунг И. И.* // ХВЭ. 1988. Т. 22. № 5. С. 456.
7. *Dorfman R. C., Lin Y., Fayer M. D.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 17. P. 6388

8. *Рикенглаз М. М., Розман И. М.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 1. С. 106.
9. *Kholodenko Yu. V., Kapinus E. I.* // VII Annual EMLG Conference «Statistical mechanics of chemically reacting liquids»: Abstracts. Novosibirsk, 1989. P. 42.
10. *Inokuti M., Hirayama F.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1979.
11. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
12. *Рикенглаз М. М., Розман И. М.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 1. С. 100.
13. *Burshtein A. I., Kapinus E. I., Kucherova I. Yu., Morozov V. A.* // J. Luminescence. 1989. V. 43. № 3. P. 291.
14. *Кривоглаз М. А.* // Успехи физ. наук. 1973. Т. 111. № 4. С. 617.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила в редакцию
12.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

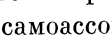
УДК 541.571.9

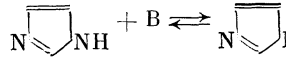
© 1991 г.

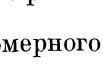
Куркчи Г. А., Иогансен А. В.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ ДИАЗОЛОВ. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Впервые определены «абсолютные» интенсивности, а также центры тяжести полос ν (NH) в ИК-спектрах Н-комплексов имидазола и пиразола с различными основаниями и самоассоциатов. Показана полная аналогия спектральных проявлений водородных связей N_3–H ... B диазолов и «классических» O–H ... B-связей фенола. Определены по спектрам энергии Н-связей, а также протоно- и электронодонорные способности диазолов. Найдено, что атом N_3 является одним из сильнейших протонофилов. Рассмотрены биохимически важные Н-связи имидазола с водой, предсказаны энергии этих связей и их конкуренция с самоассоциацией имидазола.

Водородные связи имидазола (I) моделируют биологически важные Н-связи имидазольного гетероцикла в протеинах [1]. Естественно, спектроскописты изучали самоассоциаты  [2–9] и бинарные Н-комплексы

 (1)

в которых I выступает в функции только электрофила (протонодонора) [8–12]. Исследовали колебательные спектры [2–6], сложную структуру ИК-полос ассоциатов I, обязанную ферми-возмущениям валентного колебания [2, 3, 8], равновесия ассоциации [9, 11] и комплексообразования [2, 8, 10, 12] в растворах. Калориметрически определяли энтальпии реакции (I) в неразбавленных протонофилах (основаниях) [13]. Наряду с I изучали ИК-спектры изомерного пиразола  (II) или 3,5-диметилпиразола (IIa) [14–20]. Однако в литературе нет количественных данных о полосах ν_s ассоциатов I и II, а следовательно, не было и оценок силы Н-связей по спектрам. Заполняя пробел, мы измерили ранее неизвестные интегральные интенсивности A и частоты $\bar{\nu}$ в ряду Н-комплексов I вкупе с самоассоциатами I, параллельно измерены аналогичные Н-комплексы IIa и II. По соотношению

$$-\Delta H = 2{,}9\Delta(A^{1/2}) \quad (2)$$

можно определить надежные, лучшие из «спектральных» энтальпии Н-связей [21]. Независимая, хотя и не столь надежная оценка следует из частоты колебания ν_{NH}

$$-\Delta H = 18\Delta\nu/(\Delta\nu + 720), \quad (3)$$

причем ν_{NH} – не зависящий от ферми-возмущений центр тяжести ($\bar{\nu}$) сложной полосы, а не какой-либо из максимумов [22].

Таблица 1

Параметры полосы ν(NH) свободных молекул диазолов

Диазол	$\nu_{макс}$, $см^{-1}$	$\gamma_{1/2}$, $см^{-1}$	A, см·ммоль$^{-1}$	ε_2, $см^{-2}$·ммоль$^{-1}$	$\nu_{макс}$, $см^{-1}$	$\gamma_{1/2}$, $см^{-1}$	A, см·ммоль$^{-1}$	ε_2, $см^{-2}$·ммоль$^{-1}$
	CCl_4				$CHCl_3$			
Имидазол	3478	11,5	1,1	278; 250 * [11], 220 [19]	3466	20,0	1,3	230
Пиразол	3472	14,5	1,3	290; 227 [19], 220 [19]	3470	22,0	1,4	220
3,5-Диметилпиразол	3472	12,0	1,1	330; 306 [15], 295 [18]	3465	20,0	1,2	224

* Для 4(5) — метилимидазола.

Найденный по спектрам набор значений ΔH позволил количественно оценить способности диазолов к Н-связям. Такая оценка — относительная протонодонорность (P) или электронодонорность (E) диазолов основана на соотношении

$$-\Delta H = 5{,}3PE, \qquad (4)$$

которым утверждается взаимная независимость двух функций партнеров Н-связи [23] (P- и E-шкалы произвольно считаются относительно фенола ($P=1$) и диэтилового эфира ($E=1$). Оцененные параметры P и E предсказывают согласно (4) силу Н-связей диазолов с различными партнерами, протоно- и электрофилами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры измеряли на спектрофотометре «Перкин-Эльмер 325» в области 4000–2000 $см^{-1}$. Соединения I, II и IIa очищали возгонкой. Растворители (см. табл. 1–3) осушали молекулярными ситами. Растворы диазолов готовили в пикнометрах по массе. Для измерения параметров полос I в CCl_4 растворы I в $CHCl_3$ разводили в 100 и более раз CCl_4, использовали кварцевые кюветы толщиной 1, 2 и 4 см. Определяли частоты основного максимума полосы $\nu_{макс}$, центр тяжести

$$\bar{\nu},\ см^{-1} = \int \nu \lg(I_0/I)\, d\nu / \lg(I_0/I)\, d\nu,$$

мольный коэффициент поглощения в максимуме

$$\varepsilon,\ см^2 \cdot ммоль^{-1} = \lg(I_0/I)/Cl,$$

интегральный мольный коэффициент поглощения

$$A,\ см \cdot ммоль^{-1} = 2{,}3\,(Cl)^{-1} \int \lg(I_0/I)\, d\nu,$$

ширину основного максимума $\gamma_{1/2}$, $см^{-1}$. Пределы интегрирования: 3530–3430 $см^{-1}$ для полос «свободных» молекул, 3550–2750 $см^{-1}$ – для полос в Н-комплексах с $\nu_{макс} \geqslant 3220$ $см^{-1}$, в остальных случаях 3500–2400 $см^{-1}$.

Параметры полос мономерных диазолов (табл. 1) измерены в $(0{,}2–5)\cdot10^{-2}$ М растворах $CHCl_3$ и $(0{,}15 \div 3)\cdot10^{-3}$ М растворах CCl_4. В последних все еще заметна самоассоциация, вследствие чего наблюдаемый коэффициент поглощения линейно уменьшается с концентрацией : ε, $М^{-1}\cdot см^{-1} = 278 - 36\cdot10^3\, c$ для I, и значения в табл. 1 получены небольшой экстраполяцией к предельному разбавлению; то же относится и к величинам A. Наши значения заметно превышают литературные (см. табл. 1) и, вероятно, правильнее. Действительно, и самоассоциация, и другие причины – влага, примеси, ширина щели – все способны только занижать ε.

Таблица 2

Параметры полос ν(NH...) имидазола в растворах и энергии образования Н-комплексов

№№ п/п	Основание	$\nu_{макс}$, $см^{-1}$	$\bar{\nu}$, $см^{-1}$	A, $см \cdot ммоль^{-1}$	ε, $см^2 \cdot ммоль^{-1}$	$\gamma_{1/2}$, $см^{-1}$	ΔH, ккал/моль	
							по (2)	по (3)
1	нитрил	3363	3330	4,6	110	135	3,2	3,1
2	ацетон	3360	3300	5,3	104	168	3,6	3,6
3	ТГФ	3260	3222	6,0	134	150	4,1	4,7
4	ДМФА	3220	3180	8,0	130	200	5,2	5,0
5	ТМФ	3230	3192	7,2	174	122	4,7	5,1
5′	ТМФ/чхл	3265	3230	6,3	205	90	4,2	4,6
6	ТБФ, ТЭФ	3220	3187	8,3	200	119	5,3	5,2
7	ДМСО	3150	3096	10,4	164	170	6,3	6,2
7′	ДМСО/чхл	3242	3204	7,6	163	158	5,0	5,0
8	пиридин	3140	3070	10,6	129	–	6,4	6,5
9	N-метилимидазол	3130 [8]	3040 *	–	–	–	–	6,8
10	ГМФТА	3105	3020	12,3	208	–	7,1	7,0
11	полимер/хф (0,1–2М)		2940	13,6	–	–	7,4	7,7
11.1	кристалл		2880 [2]	–	–	–	–	8,7

Обозначения: нитрил — ацетонитрил-d_3, ацетон-d_6, ТГФ — тетрагидрофуран-d_8, ДМФА — N,N-диметилформамид-d_7, ТМФ, ТБФ, ТЭФ — триметил-d_9-, триэтил-d_{15}-, трибутил-d_{27}-фосфаты; ДМСО — диметилсульфоксид-d_6, ГМФТА — гексаметилфосфортриамид-d_{18}; /чхл и /хф — раствор в CCl_4 и $CDCl_3$ соответственно; *— оценка по данным [8].

Таблица 3

Параметры полос ν(NH...) 3,5-диметилпиразола в растворах и энергии образования Н-комплексов

№№ п/п	Основание	$\nu_{макс}$, $см^{-1}$	$\bar{\nu}$, $см^{-1}$	A, $см \cdot ммоль^{-1}$	ε, $см^2 \cdot ммоль^{-1}$	$\gamma_{1/2}$, $см^{-1}$	ΔH, ккал/моль	
							по (2)	по (3)
1	нитрил	3370	3310	4,8	154	92	3,3	3,3
1.1	нитрил *	3355	3315	4,7	142	115	3,0	3,1
2	ацетон	3360	3273	6,4	136	140	4,3	3,8
2.1	ацетон *	3315	3278	6,4	129	155	4,0	3,7
3	диоксан	3310	3267	6,2	183	95	4,2	4,0
4	ТГФ	3290	3222	7,1	178	112	4,7	4,6
5	ТМФ	3270	3215	8,0	234	93	5,2	5,1
6	ТЭФ	3257	3215	8,9	255	92	5,6	4,7
7	ДМСО	3215	3134	9,0	186	110	5,6	5,7
7′	ДМСО/чхл	3235	3195	7,8	163	125	5,0	5,0
7′	ДМСО/чхл *	3217	3187	7,9	165	130	4,8	5,1
8	пиридин	3200	3082	10,8	151	–	6,5	6,3
9	самоассоциат/хф	–	3010	11,4	–	–	6,7	7,0

* Данные для пиразола, остальные обозначения см. табл. 2.

Для Н-комплексов (1) измерены A и $\bar{\nu}$ с набором разных оснований (табл. 2 и 3) от ацетонитрила (E=0,75) до пиридина (E=1,53) и гексаметапола (E=1,65), в скобках протонофильность В по E-шкале. Для исключения СН-помех использовали дейтерированные В. От оснований слабее ацетонитрила пришлось отказаться из-за сильной самоассоциации I. Кроме бинарных (I+B) растворов измерены в немногих благоприятных случаях и тройные – (I+B+CCl_4) (5′ и 7′ в табл. 2 и 3).

Склонность I к самоассоциации мешала измерениям даже в некоторых бинарных растворах. Высшие ассоциаты $I_n \cdot B$ более всего искажают (увеличивают) низко-

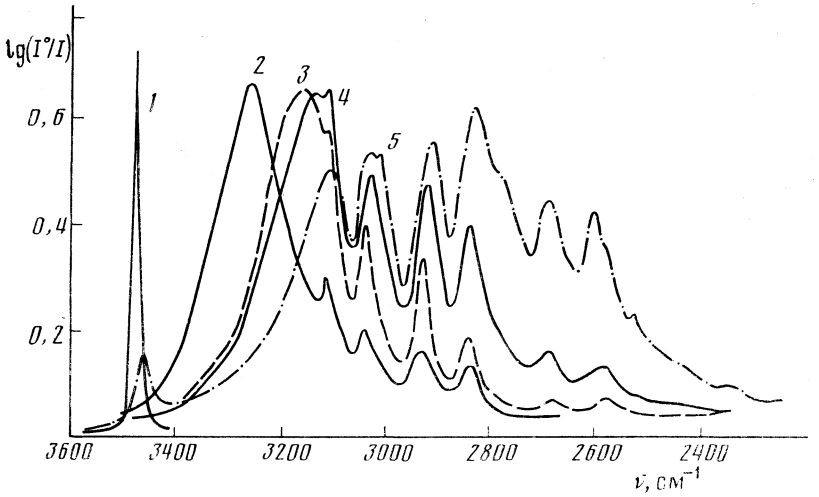


Рис. 1. Полосы ν_{NH} имидазола в различных основаниях: *1* – CCl_4, *2* – тетрагидрофуране, *3* – диметилсульфоксиде, *4* – пиридине, *5* – самоассоциата в $CDCl_3$

частотное ферми-крыло полосы и соответственно занижают частоту $\bar{\nu}$, меньше влияя на величину A. Поэтому прямо измеряли $\bar{\nu}$ только в «лучших» системах (№№ 5, 6, 7, 9); в «худших», где не достигалась концентрационная независимость $\bar{\nu}$ – опираясь на первые, корректировали $\bar{\nu}$; поправки составили 30, 40, 20 и 25 $см^{-1}$ для №№ 1, 2, 4 и 8. В аналогичных растворах пиразолов самоассоциация не замечалась.

Каждое значение A, ε, $\bar{\nu}$ в табл. 2 – усредненный результат измерений для 6–12 растворов (для № 10 – один раствор), а в табл. 3 – для одного-трех растворов. Судя по трем системам табл. 3 аналогичные Н-комплексы II и IIа значимо не различаются. Воспроизводимость значений A и ε в пределах 5%; $\bar{\nu}$ – 10% от $\Delta\nu$.

Обсуждение результатов

Примеры спектров даны на рис. 1. Развивающееся по мере понижения частоты основного максимума усложнение полосы (заметное уже в ацетонитриле) проявляет характерные общие признаки ферми-возмущений ν_s в Н-связях [24]. Это вместе с анализом конкретной структуры полос ν_{NH} (включая и отнесение пиков [4, 8]) не оставляют сомнений в ферми-резонансной природе явления; то же относится и к Н-комплексам II [16]. Следуя модели ферми-возмущений ν_s, мы считали интенсивностью колебания ν_{NH} полную площадь всей сложной полосы, а его частотой центр тяжести $\bar{\nu}$.

Из полученных результатов (табл. 1–3) следует, что усиление и смещение полос ν_s при образовании Н-связей NH ... В диазолов тесно связаны друг с другом (рис. 2). Эта взаимозависимость одинакова не только для I и II, но и полностью совпадает с таковой для «классических» Н-связей фенола О – Н...В. Действительно, все 46 точек для Н-комплексов I, II и фенола подчиняются единой линейной корреляции:

$$\Delta(A^{1/2}) = 0{,}136(6)\,(\Delta\nu)^{1/2} - 0{,}6(1), \quad r = 0{,}984, \qquad (5)$$

которой соответствует прямая рис. 2. Здесь и далее разности отсчитываются от «свободной» молекулы АН в растворах CCl_4, в скобках – стандартные отклонения в единицах последнего знака.

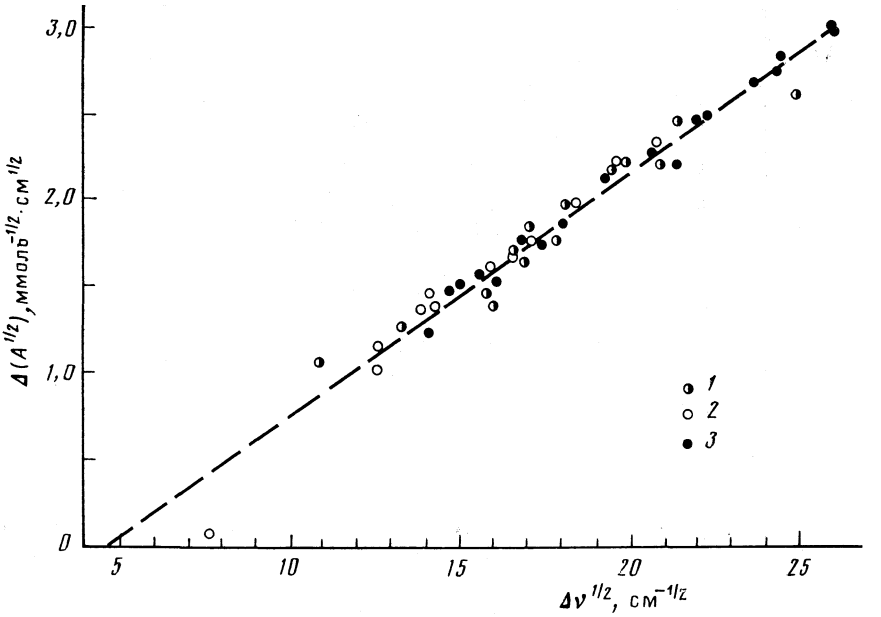


Рис. 2. Взаимозависимость усиления $\Delta(A^{1/2})$ и смещения $\Delta\nu^{1/2}$ ИК-полос ν_{NH} диазолов и ν_{OH} фенолов; прямая соответствует уравнению (5); *1* – имидазол, *2* – пиразол, *3* – фенол

Таким образом, спектральное проявление Н-связей диазолов вполне обычно и неотличимо от наблюдаемого для связей О—Н...В. Такая общность спектральных проявлений и единство корреляции (5) подсказывают, что соотношения (2) и (3) распространяются на Н-связи диазолов, и это действительно так.

Вычисленные по (2) и (3) энтальпии Н-связей диазолов также приведены в табл. 2 и 3. Достоверность «спектральных» значений ΔH подкрепляет, во-первых, справедливость соотношения (2), подтвержденного для сотен систем с различными Н-связями [21]; во-вторых, согласие двух независимых оценок ΔH в табл. 2 и 3, которые, как правило, совпадают в пределах их значимости (поэтому ниже фигурируют усредненные (из полученных по (2) и (3)) значения ΔH); наконец, показанное в табл. 4 согласие «спектральных» величин ΔH с определенными экспериментально [13]. Большей частью значения ΔH измерены калориметрически в неразбавленных основаниях (по Арнетту [24]), при вынужденном предположении о «свободных» молекулах I в $CHCl_3$, так как калориметрически растворы I в CCl_4 неизмеримы; по сути аналогична и оценка ΔH самоассоциации I как разности теплот растворения I и N-метилимидазола: +5,24 и −2,24 ккал/моль [13]. С учетом трудностей работы с I можно считать согласие данных табл. 4 удовлетворительным.

Перечисленные факты не оставляют сомнений в применимости соотношений (2), (3) и к Н-связям диазолов.

Заметное и, вероятно, неслучайное различие двух значений ΔH в неразбавленном пиридине (табл. 4) следует отнести на счет последнего (а не имидазола). Действительно, аналогичное — хотя и меньшее — расхождение между данными спектроскопии и калориметрии по Арнетту наблюдается в случае жидкого пиридина и для «лучших» систем: фенол —

Таблица 4

Рассчитанные по спектру (1) и измеренные калориметрически (2) энтальпии образования Н-комплексов имидазола с основаниями (ккал/моль)

Основание *	1	2	Основание *	1	2
Нитрил	2,8	2,66 [13]	Пиридин	6,2	4,42 [13]
ДМФА	5,0	4,5 [13]	N-Метилимидазол	6,7 **	5,02 [13]
ДМСО/чхл	5,0	5,1 [10]	Имидазол (полимер)	7,4	7,25 [13]
ДМСО/чхл *	5,0	6,0 [10]			8,2 *** [11]

* Для Н-комплекса пиразола, ** Расчет по [3], *** Для 4(5)-метилимидазола в CCl_4.

пиридин (ΔH=8,75 и 7,34 ккал/моль [25] и *н*-бутанол-пиридин 5,38 и 4,47 ккал/моль [26]). Причина этого может быть в неточности поправок по модельному соединению (см. [27]).

Самоассоциаты I_n образуют, как известно, открытые цепи молекул [28]. В отличие от кооперативных связи $(OH...)_n$ цепи I_n независимы. Об этом свидетельствует характер спектра, а именно отсутствие кристаллического расщепления ν_s. Показано, что изолирующее NH-осциллятор изотопное разбавление кристалла I не изменяет структуры полосы [2, 5], т. е. взаимодействие колебаний ν_{NH} — а следовательно, и Н-связей цепи отсутствует, незаметно на фоне ферми-возмущений.

Неизменность силы Н-связи в разных мультимерах I_n прямо показывает наблюдаемая нами неизменность A в ряду растворов I (0,1—2 М в хф), где вдвое возрастает степень ассоциации (40—90%) и соответственно кратность ассоциатов I. В то же время, судя по $\bar{\nu}$ сила Н-связи в полимере I_n на 15% больше, чем в моделирующем димер I·I-комплексе имидазол — N-метилимидазол (величина ν=3040 $см^{-1}$ оценена нами по спектру Н-комплекса из работы [8]). В этом случае различие в частотах несомненно, но не определена точность моделирования.

Можно заключить, что в полимерной цепи I_n кооперативный эффект Н-связей отсутствует или не превосходит 15%. Две Н-связи NH... и N... одной молекулы имидазола взаимно почти независимы, не усиливают друг друга, хотя небольшое взаимодействие не исключено.

Влияние среды на Н-связи диазолов, которое демонстрирует часть данных табл. 2 и 3, также обычно; Н-связь в комплексе I·B усиливается полярным окружением, например сульфоксида, по сравнению с неполярным CCl_4, как то свойственно полярным Н-комплексам AH...B [29]. Полимеры же I_n (тоже как обычно для $(AH)_n$) нечувствительны к среде: частота в CCl_4 (2900 $см^{-1}$), если и отличается от таковой в $CDCl_3$, то в обратную сторону (табл. 2).

Экспериментальные результаты для бинарных Н-комплексов I и II (табл. 2 и 3) согласуются с правилом (4) и надежно дают электрофильность диазолов P. Действительно, рис. 3 показывает взаимную пропорциональность значений ΔH в двух рядах Н-комплексов диазолов и фенола (стандарта) с одинаковыми основаниями. Эта пропорциональность подтверждает соотношение (4), причем наклон прямой рис. 3 и является искомым P-фактором имидазола (P=0,78).

Строго говоря, соотношение (4) сформулировано для величин ΔH в случае веществ в стандартном состоянии (раствор в CCl_4), но необходимое в нашем случае вовлечение и бинарных растворов не снижает точно-

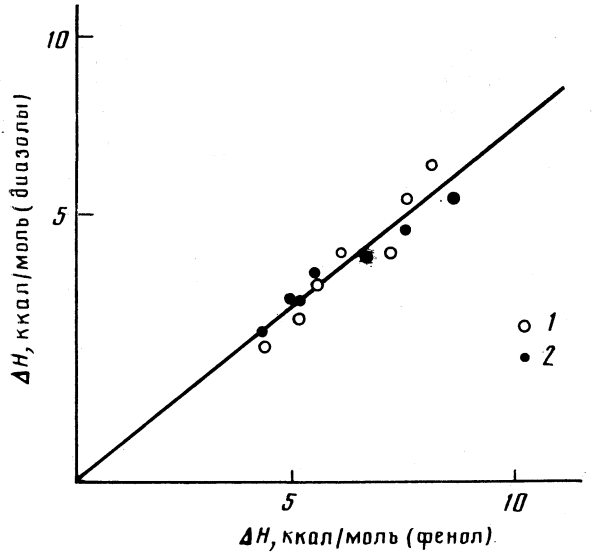


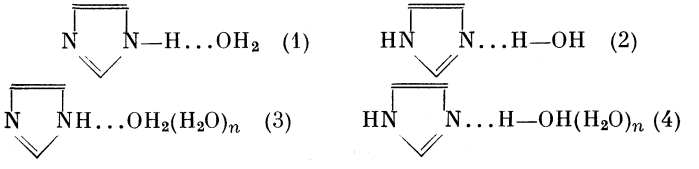
Рис. 3. Зависимость между энергией Н-связи в Н-комплексах диазолов и фенола: *1* – имидазол, *2* – пиразол

сти, если рассматривать ΔH веществ в одинаковом состоянии. При этом условии сходное влияние одной среды на сходные же Н-комплексы (в данном случае I·B и PHOH·B) исключается из соотношения двух ΔH, оставляет неизменной величину P (но входит в E-фактор B) [29, 30]. Действительно, точки бинарных и тройных растворов равно ложатся вблизи общей прямой рис. 3.

В силу обсуждавшейся выше независимости Н-связей полимера можно распространить (4) и на полимер. Поскольку значение P известно, это дает нам протонофильность имидазола, E=1,84; несколько меньшее значение E=1,64 получается из $\bar{\nu}$ в табл. 2 для N-метилимидазола; из A и $\bar{\nu}$ для самоассоциата пиразола – E=1,70.

Из приведенных данных следует, что электрофильность NH-группы диазолов умеренна (0,78): несколько выше, чем у пиррола (0,65) и практически равна таковой у индола (0,75) [31]. Протонофильность же имидазольного атома N_3 попадает в число наибольших, заметно превышая таковую пиридина (E=1,53). В первую очередь, именно это обусловливает высокую склонность диазолов к самоассоциации.

Полученные параметры P и E позволяют предсказывать силу Н-связи диазола, выступающего в функции протонодонора (P) или электронодонора (E) с различными партнерами, параметры P и E которых известны. В этом плане интересно рассмотреть силу обеих Н-связей I с водой, как в инертном CCl_4, так и с полимерными ассоциатами $(H_2O)_n$ жидкой воды. Соответствующие четыре типа Н-связей I с водой показаны ниже:



Значения ΔH оценены согласно (А) (от свободных молекул в CCl_4):

Тип связи	1	2	3	4
Растворитель	3,0	CCl_4	H_2O	H_2O
ΔH, ккал/моль	[illegible]	6,1	4,1	8,4

Протоно- и электронодонорность свободных молекул H_2O в инертном CCl_4 составляют: $P=0{,}63$ и $E=0{,}73$ [1]. Рассчитанные с этими значениями P и E энтальпии Н-связей I с водой в среднем на 40% меньше, чем Н-связей между молекулами имидазола. Особенно (в 2,5 раза) ослабевает связь NH-группы, отражая сравнительно слабую протонофильность H_2O. Вследствие указанного проигрыша в энергии и низкой концентрации H_2O в CCl_4 ассоциация I с водой не будет конкурировать с самоассоциацией I.

Совершенно иная картина — полный распад самоассоциативов — ожидается в жидкой воде. Распространяя (4) на полимеры $(H_2O)_n$ необходимо учесть кооперативный эффект, который вдвое усиливает Н-связь в жидкой воде ($-\Delta H=4{,}5$ ккал/моль). Соответственно в жидкой воде возрастают P- и E-факторы H_2O. В предположении, что каждый возрастает одинаково (в 1,36 раза) получим $P_ж=0{,}86$ и $E_ж=1{,}00$. Следующие из этих значений P и E энергии Н-связей I с жидкой водой в среднем существенно сближаются с энергией собственной Н-связи I, причем одна из них (с атомом N_3) даже превосходит последнюю. Поэтому в водном растворе с его исключительно высокой концентрацией H_2O не должно быть самоассоциатов I.

Следует отметить, что рассчитанные нами энтальпии Н-связей I с водой (4,1 и 8,4) намного выше, чем «энтальпии взаимодействия» I с жидкой водой (2,7 и 4,3) по калориметрической оценке [32]. Расхождение двух оценок, вероятно, отражает различие двух подходов. Действительно, калориметрические оценки на основе теплот испарения и растворения представляют собой суммарные «брутто»-эффекты, возможно, включающие замену Н-связи воды на связи с имидазолом. Спектральные же оценки настоящей работы дают энтальпию «элементарной» реакции образования определенной Н-связи из свободных молекул.

Авторы выражают благодарность Зиминой Л. М. за большую помощь при проведении эксперимента.

Список литературы

1. *Ленинджер А.* Биохимия. М.: Мир, 1974. С. 202–209.
2. *Bellocq A. M., Perchard C., Novak A., Josien M.-L.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 62. №№ 11–12. P. 1334.
3. *Perchard C., Bellocq A. M., Novak A.* // Ibid. 1965. V. 62. №№ 11–12. P. 1344.
4. *Novak A.* // J. Chim. Phys. 1975. V. 79. № 9. P. 981.
5. *Excoffon P., Marechal A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 52. P. 237. 245.
6. *Excoffon P., Marechal A.* // Ibid. 1980. V. 53. P. 23.
7. *Wollf H., Wollf E.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. № 20. P. 2109.
8. *Wollf H., Müller H.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 7. P. 2938.
9. *Anderson D. M. W., Duncan J. L., Rossotti F. J. C.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 2165.
10. *Mariaggi N., Cornu A., Rinaldi R.* // Ann. Phys. biol. et med. 1973. V. 7. № 1. P. 51.
11. *Geiseler G., Fruwert J., Künnecke A.* // Z. Phys. Chem. 1964. B. 41. № 1. S. 51.
12. *Sung MaO Wang, Len Jen Lee, Jung Tso Chen* // Spectrochim. Acta. 1979. V. 35A. № 7. P. 765.
13. *Spencer J. N., Gleim J. E., Plevins Ch. H. et al.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 20. P. 2615.

[1] Первоначальная оценка [23] уточнена и дополнена нами по позднейшим данным о тройных растворах.

14. *Троицкая В. С., Коневская Н. Д., Винокуров В. Г., Тюлин В. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1974. № 4. С. 542.
15. *Троицкая В. С., Тимошенкова Ю. Д., Пентин Ю. А., Тюлин В. И.* // Там же. 1974. № 10. С. 1388.
16. *Wollf H., Müller H.* // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. № 3. P. 581.
17. *Anderson D. M. W., Duncan J. L., Rossotti F. J. C.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 140.
18. *Anderson D. M. W., Duncan J. L., Rossotti F. J. C.* // Ibid. 1961. P. 4201.
19. *Vinogradov S. N.* // Can. J. Chem. 1963. V. 41. № 10. P. 2719.
20. *Vinogradov S. N., Kilpatrick N.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 1. P. 181.
21. *Иогансен А. В.* // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
22. *Иогансен А. В.* // Оптика и спектроскопия. Л.: Наука, 1967. Т. 3. С. 228.
23. *Иогансен А. В.* // Теор. и эксперим. химия. 1971. Т. 37. № 3. С. 302.
24. *Arnett E. M., Murty T. S. S. R., Schleyer P. R., Joris J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 23. P. 5955.
25. *Рассадин Б. В., Иогансен А. В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 10. № 2. С. 291.
26. *Иогансен А. В., Рассадин Б. В., Сорокина Н. П.* // Там же. 1980. Т. 32. № 6. С. 1089.
27. *Duer W. C., Bertrand J. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 8. P. 2587.
28. *Martinez-Carrera S.* // Acta crystallogr. 1966. V. 20. № 5. P. 783.
29. *Эпштейн Л. М., Иогансен А. В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 2. С. 229.
30. *Иогансен А. В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1151.
31. *Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Фурман В. М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21. № 6. С. 1036.
32. *Spencer J. M., Hoemboe E. S., Kirschenbaum M. R. et al.*// Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 10. P. 1183.

Государственный институт
азотной промышленности и продуктов органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
11.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

© 1991 г.

Филиппов Л. К., Филиппова И. В.

О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ДИНАМИКИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ

Приведены уравнения динамики неизотермической адсорбции многокомпонентных смесей для различного типа теоретических моделей для внутридиффузионной и смешанной кинетической области теплообмена и массообмена. Показана рациональность использования аддитивной теоретической модели неизотермической динамики адсорбции смесей, продольные эффекты (продольная диффузия и продольная теплопроводность) для которой учтены с помощью эффективных кинетических коэффициентов.

Межфазный теплообмен и массообмен в пористых зернах с различной внутренней структурой и в межзерновом пространстве пористой среды носит достаточно сложный характер. Для описания адсорбционных процессов в колонках, заполненных пористыми зернами адсорбентов, используются теоретические модели неизотермической динамики адсорбции многокомпонентных смесей различной степени сложности, которые учитывают особенности межфазного теплообмена и массообмена с различной степенью детальности [1—5].

Для адекватного описания адсорбционных процессов в лабораторных и промышленных адсорберах необходимо учитывать все основные качественные физико-химические особенности межфазного теплообмена и массообмена внутри пористых зерен адсорбентов и в межзерновом пространстве пористой среды:

а) существенное влияние тепловых эффектов при адсорбции и десорбции;
б) существенное влияние на теплоперенос и массоперенос внутри пористых зерен адсорбентов эффектов термодиффузии (эффект Соре) и диффузионнотермического эффекта (эффект Дюфура) в случае значительных локальных градиентов концентраций и температуры внутри пористого зерна адсорбента;
в) существенное взаимное влияние компонентов смеси из-за нелинейного характера термических уравнений адсорбции компонентов смеси;
г) существенное влияние взаимной диффузии компонентов смеси внутри пористых зерен адсорбентов;
д) существенной зависимости коэффициентов теплопереноса и массопере-

носа от концентраций адсорбируемых компонентов смеси и температуры.

Строгий учет перечисленных выше факторов возможен с помощью достаточно сложной с математической точки зрения системы квазилинейных параболических уравнений, использование которых для практических расчетов весьма затруднено. Поэтому в работах [6, 7] был развит метод лимитирующей стадии, позволяющей построить приближенные модельные уравнения, учитывающие все основные качественные особенности межфазного теплообмена и массообмена внутри пористых зерен адсорбентов с различной внутренней структурой и особенности межфазного теплообмена и массообмена в межзерновом пространстве пористой среды колонки.

С помощью метода лимитирующей стадии [6, 7] в работах [8, 9] получены модельные уравнения неизотермической кинетики адсорбции многокомпонентных смесей с учетом основных качественных особенностей межфазного теплообмена и массообмена. Для адиабатического случая (отсутствие теплообмена с внешней средой) правомерно использовать одномерную модель [10] неизотермической динамики адсорбции смесей. В неадиабатическом случае (при наличии теплообмена с внешней средой), строго говоря, необходимо использовать двумерную модель. Однако в первом приближении для качественных оценок фронтальных режимов рационально использовать также одномерную модель.

Во внутридиффузионной кинетической области теплообмена и массообмена внутри пористых зерен адсорбента модельные уравнения неизотермической динамики адсорбции многокомпонентных смесей запишем в виде [8, 9]

$$\partial c_m/\partial t + u\,\partial c_m/\partial z + \delta\,\partial q_m/\partial t = \sum_{k=1}^{n} D_{mk}^{(l)}\partial^2 c_k/\partial z^2, \tag{1}$$

$$\delta = (1-\sigma)/\sigma,$$

$$\partial T/\partial t + u\,\partial T/\partial z + \delta b\,\partial\left(\dot{T} - \sum_{m=1}^{n} Q_m q_m\right)\Big/\,\partial t = \varkappa\,\partial^2 T/\partial z^2 + m_2(T - T_0^\circ), \tag{2}$$

$$\partial q_m/\partial t = \begin{cases} \sum\limits_{k=1}^{n} G_{mk}^{(S)}\left[f_k(c, \overset{*}{T}) - q_k\right] + \overset{*}{G}_m^{(S)}(T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели S)} \\ \sum\limits_{k=1}^{n} G_{mk}^{(P)}\left[c_k - f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})\right] + \overset{*}{G}_m^{(P)}(T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели P)} \end{cases} \tag{3}$$

$$\partial \overset{*}{T}/\partial t = \sum_{m=1}^{n} Q_m \partial q_m/\partial t + $$

$$+ \begin{cases} \sum\limits_{k=1}^{n} R_k^{(S)}\left[f_k(c, \overset{*}{T}) - q_k\right] + \overset{*}{R}^{(S)}(T - \overset{*}{T}) \text{ (модель S)} \\ \sum\limits_{k=1}^{n} R_k^{(P)}\left[c_k - f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})\right] + \overset{*}{R}^{(P)}(T - \overset{*}{T}) \text{ (модель P)} \end{cases} \tag{4}$$

$$b = (\overset{**}{\rho C})/(\rho C),\ Q_m = \overset{*}{Q}_m/(\overset{**}{\rho C}),\ \varkappa = \lambda/(\rho C),\ m_2 = m_2^\circ/(\rho C),$$

где c_m — концентрация m-го компонента адсорбируемой среды в подвижной фазе; q_m — концентрация m-го компонента смеси в адсорбированном состоянии; u — линейная скорость потока; $D_{mk}^{(l)}$ — коэффициент продольной диффузии в межзерновом пространстве пористой среды; $G_{mk}^{(S)}$, $G_{mk}^{(P)}$ — кинетические коэффициенты для моделей массопереноса типа S и P соответственно, которые учитывают межфазный массоперенос из-за наличия диффузии $D_{mm}^{(S)}$, $D_{mm}^{(P)}$ и взаимной диффузии $D_{mk}^{(S)}$, $D_{mk}^{(P)}$ $(m \neq k)$ внутри пористых зерен адсорбента; $\overset{*}{G}_m^{(S)}$, $\overset{*}{G}_m^{(P)}$ — кинетические коэффициенты, обусловленные наличием термодиффузии внутри пористых зерен адсорбентов; $G_m^{(S)}$, $G_m^{(P)}$ — кинетические коэффициенты, обусловленные наличием диффузионно-термического эффекта внутри пористых зерен адсорбентов, $\overset{*}{R}^{(S)}$, $\overset{*}{R}^{(P)}$ — кинетические коэффициенты, обусловленные наличием теплопроводности внутри пористых зерен адсорбентов; T — температура газовой смеси в межзерновом пространстве пористой среды; $\overset{*}{T}$ — усредненная по объему пористого зерна температура пористого зерна адсорбента; m_2° — коэффициент теплообмена с внешней средой; $\overset{*}{Q}_m$ — тепловой эффект при адсорбции для m-го адсорбируемого компонента смеси; $\overset{**}{\rho}$, $\overset{**}{C}$ — плотность и теплоемкость единицы объема пористого зерна; ρ, C — плотность и теплоемкость газовой смеси в межзерновом пространстве пористой среды, m_2° — коэффициент продольной теплопроводности пористой среды и газовой фазы в межзерновом пространстве пористой среды; T_0° — температура окружающей среды.

Для модели массопереноса типа P («pore») основной перенос молекул адсорбата осуществляется диффузией в «свободном» пространстве пор пористого зерна адсорбента, а для модели массопереноса типа S («solid») основной массоперенос осуществляется диффузией через адсорбированное состояние на границе раздела фаз газ — твердое тело.

Уравнения кинетики адсорбции (3) и кинетики теплообмена (4) внутри пористых зерен адсорбата представляют собой приближенные модельные уравнения релаксационного типа. Коэффициенты уравнений (3), (4) выражаются через характерные для различных механизмов теплопереноса и массопереноса времена релаксации [6—9]

$$G_{mk}^{(S)} = g_{mk}(q, \overset{*}{T})/(\tau_S^{(i)})\, mk,\ G_{mk}^{(P)} = \sum_{g=1}^{n} f_{mg} \sum_{j=1}^{n} s_{gj} f_{jk}^{-1}/(\tau_P^{(i)})\, gj,$$

$$\overset{*}{G}_{mT}^{(S)} = 1/\overset{*}{\tau}_{mT}^{(S)},\ \overset{*}{G}_{mT}^{(P)} = 1/\overset{*}{\tau}_{mT}^{(P)},\ \overset{*}{R}^{(S)} = \overset{*}{R}^{(P)} = 1/\tau_T, \tag{5}$$

$$R_m^{(S)} = 1/\tau_{mT}^{(S)},\ R_m^{(P)} = 1/\tau_{mT}^{(P)}$$

$$(\tau_S^{(i)})_{mk} = r_0^2 [D_{mk}^{(S)}(q^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},\ (\tau_P^{(i)})_{mk} = \delta_0 r_0^2 [D_{mk}^{(P)}(c^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},$$

$$\tau_{mT}^{(S)} = r_0^2 \overset{**}{\rho c} [D_{mT}^{(S)}(q^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},\ \tau_{mT}^{(P)} = r_0^2 \overset{**}{\rho c} [D_{mT}^{(P)}(c^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1}, \tag{6}$$

$$\overset{*}{\tau}_{mT}^{(S)} = r_0^2 [\overset{*}{D}_{mT}^{(S)}(q^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},\ \overset{*}{\tau}_{mT}^{(P)} = r_0^2 [\overset{*}{D}_{mT}^{(P)}(c^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},$$

$$\tau_T = r_0^2 \overset{**}{\rho c} [\lambda_T(q^\circ, \overset{*}{T}^\circ)\, b^\circ]^{-1},$$

$$b^\circ=(1+\nu)(3+\nu), \quad \delta_0=(1-\sigma_0)/\sigma_0,$$
$$f_{mg}=\partial f_m/\partial c_g, \quad f_{mg}^{-1}=\partial f_m^{-1}/\partial q_g,$$
$$f_{mT}=\partial f_m/\partial \overset{*}{T},$$
$$f_{mT}^{-1}=\partial f_m^{-1}/\partial \overset{*}{T},$$

где r_0 – радиус сферического зерна адсорбента; ν – параметр симметрии пористого зерна адсорбента ($\nu=2$ – для сферического зерна радиуса r_0, $\nu=1$ – для цилиндрического зерна радиуса r_0, $\nu=0$ – для пористого зерна в виде пластинки толщиной $2r_0$); $f_m(c, \overset{*}{T})$ – уравнение изотерм адсорбции для m-го компонента смеси; $D_{mk}^{(S)}$, $D_{mk}^{(P)}$ – коэффициенты диффузии ($m=k$) и взаимной диффузии ($m\neq k$) внутри пористых зерен адсорбентов для моделей массопереноса типа S и P соответственно; $\dot{D}_{mT}^{(S)}$, $\dot{D}_{mT}^{(P)}$ – коэффициенты, обусловленные термодиффузией внутри пористого зерна адсорбента; $D_{mT}^{(S)}$, $D_{mT}^{(P)}$ – коэффициенты, обусловленные диффузионнотермическим эффектом внутри пористых зерен адсорбентов; λT – коэффициент теплопроводности внутри пористого зерна адсорбента; $\sigma\rho$ – внутренняя пористость пористого зерна адсорбента; g_{mk}, s_{mk} – функции, учитывающие зависимость коэффициентов диффузии внутри пористого зерна от концентраций компонентов смеси, для моделей массопереноса типа S и P соответственно, аналитический вид которых приведен в работах [6–9], τ – характерные время релаксации (или запаздывания), обусловленные различными механизмами теплопереноса и массопереноса внутри пористых зерен адсорбентов.

Влияние конечной скорости массообмена и теплообмена на внешней поверхности пористых зерен можно учесть методом лимитирующей стадии [6, 7]. В смешанной (внешне- и внутридиффузионной) кинетической области теплообмена и массообмена уравнения неизотермической кинетики адсорбции, аналогичные уравнениям (3), (4), имеют вид [8, 9]

$$\partial r_m/\partial t = \begin{cases} \sum_{k=1}^{n} H_{mk}^{(S)}[f_k(c, \overset{*}{T})-q_k]+H_m^{(S)}(T-\overset{*}{T}) \text{ (для модели S)} \\ \sum_{k=1}^{n} H_{mk}^{(P)}[c_k-f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})]+H_m^{(P)}(T-\overset{*}{T}) \text{ (для модели P),} \end{cases} \tag{7}$$

$$\partial \overset{*}{T}/\partial t = \sum_{m=1}^{n} Q_m \partial q_m/\partial t + $$
$$+ \begin{cases} \sum_{k=1}^{n} K_k^{(S)}[f_k(c, \overset{*}{T})-q_k]+K_0^{(S)}(T-\overset{*}{T}) \text{ (модель S)} \\ \sum_{k=1}^{n} K_k^{(P)}[c_k-f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})]+K_0^{(P)}(T-\overset{*}{T}) \text{ (модель P)} \end{cases} \tag{8}$$

Времена релаксации, обусловленные конечной скоростью теплообмена и массообмена на внешней поверхности пористых зерен, равны

$$\tau_T^{(e)}=r_0\rho\dot{C}[\beta_T(1+\nu)]^{-1}, \quad \tau_{mk}^{(e)}=r_0[(\beta_c)_{mk}(1+\nu)]^{-1}, \tag{9}$$

где $(\beta_c)_{mk}$ – коэффициент массообмена на внешней поверхности пористого зерна; β_T – коэффициент теплообмена на внешней поверхности пористого зерна адсорбента.

С учетом выражений (9) кинетические коэффициенты уравнений (7), (8) в смешанной кинетической области теплообмена и массообмена запишем в виде [8, 9]

$$H_{mk}^{(S)} = \sum_{j=1}^{n} (M^{(S)})_{mj}^{-1} \left[\bar{H}_{jk}^{(S)} - A^{(S)} B_m^{(S)} \sum_{s=1}^{n} R_s^{(S)} f_{sk} \right], \quad G_{mk}^{(e)} = 1/\tau_{mk}^{(e)},$$

$$M_{mk}^{(S)} = E_{mk} + A^{(S)} B_m^{(S)} \sum_{j=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_j^{(S)} f_{jg} (G^{(e)})_{gk}^{-1}, \quad E_{mk} - \text{единичная матрица},$$

$$H_m^{(S)} = \sum_{j=1}^{n} (M^{(S)})_{mj}^{-1} \left[A_j^{(S)} - A^{(S)} H_j^{(S)} \dot{R}^{(S)} \right],$$

$$1/A^{(S)} = 1 + \tau_T^{(e)} \left[\dot{R}^{(S)} + \sum_{k=1}^{n} R_k^{(S)} f_{kT} \right],$$

$$A_m^{(S)} = \sum_{g=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \bar{H}_{mg}^{(S)} (G^{(e)})_{gk}^{-1} \dot{G}_k^{(S)},$$

$$B_m^{(S)} = \tau_T^{(e)} \sum_{g=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \bar{H}_{mg}^{(S)} \left[(G^{(e)})_{gk}^{-1} \dot{G}_k^{(S)} + E_{gk} f_{kT} \right],$$

$$K_m^{(S)} = A^{(S)} \left[R_m^{(S)} - \sum_{s=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_s^{(S)} f_{sk} (G^{(e)})_{kg}^{-1} \bar{H}_{gm}^{(S)} \right],$$

$$(\bar{H}^{(S)})_{mk}^{-1} = (G^{(S)})_{mk}^{-1} + \sum_{g=1}^{n} f_{mg} (G^{(e)})_{gk}^{-1},$$

$$K_0^{(S)} = A^{(S)} \left[\overset{*}{R}^{(S)} - \sum_{s=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_s^{(S)} f_{sk} (G^{(e)})_{kg}^{-1} H_g^{(S)} \right], \tag{10}$$

$$H_{mk}^{(P)} = \sum_{j=1}^{n} (M^{(S)})_{mj}^{-1} \left[\bar{H}_{jk}^{(P)} - A^{(P)} R_m^{(P)} \sum_{s=1}^{n} R_s f_{sk} \right],$$

$$M_{mk}^{(P)} = E_{mk} + A^{(P)} B_m^{(P)} \sum_{j=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_j^{(P)} f_{jg} (G^{(e)})_{gk}^{-1}, \; 1/A^{(P)} = 1 + \tau_T^{(e)} \left[\overset{*}{R}^{(P)} - \right.$$

$$\left. - \sum_{m=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} R_m^{(P)} f_{mk} f_{kT}^{-1} \right], \; A_m^{(P)} = \sum_{g=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \bar{H}_{mg}^{(P)} (G^{(e)})_{gk}^{-1} \overset{*}{G}_k^{(P)},$$

$$H_m^{(\mathrm{P})} = \sum_{j=1}^{n} (M^{(\mathrm{P})})_{mj}^{-1} [A_j^{(\mathrm{P})} - A^{(\mathrm{P})} B_j^{(\mathrm{P})} \overset{*}{R}^{(\mathrm{P})}], \quad (\bar{H}^{(\mathrm{P})})_{mk}^{-1} = (G^{(\mathrm{P})})_{mk}^{-1} + (G^{(e)})_{mk}^{-1},$$

$$B_m^{(\mathrm{P})} = \tau_T^{(e)} \sum_{g=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \bar{H}_{mg}^{(\mathrm{P})} \left[(G^{(e)})_{gk}^{-1} \overset{*}{G}_k^{(\mathrm{P})} - E_{gk} f_{kT}^{-1} \right], \; K_m^{(\mathrm{P})} = A^{(\mathrm{P})} \left[R_m^{(\mathrm{P})} - \right.$$

$$\left. - \sum_{s=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_s^{(\mathrm{P})} f_{sk} (G^{(e)})_{kg}^{-1} \bar{H}_{gm}^{(\mathrm{P})} \right], \; K_0^{(\mathrm{P})} = A^{(\mathrm{P})} \left[\overset{*}{R}^{(\mathrm{P})} - \right.$$

$$\left. - \sum_{s=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{g=1}^{n} R_s^{(\mathrm{P})} f_{sk} (G^{(e)})_{kg}^{-1} H_g^{(\mathrm{P})} \right].$$

Система уравнений (1), (2), (8) описывает неизотермическую динамику адсорбции в наиболее общем случае, так как учитывает все основные качественные особенности межфазного теплообмена и массообмена.

С точки зрения учета различных размывающих факторов массообмена и теплообмена естественно использовать следующее условное обозначение различных теоретических моделей неизотермической динамики адсорбции. Теоретические модели указывают в круглых скобках, причем первое обозначение относится к массообмену, а второе, отделенное двоеточием, относится к теплообмену. Первые буквы обозначений относятся к кинетике массообмена и теплообмена соответственно; равновесная модель обозначается буквой (Р), а неравновесная буквой (Н). Модель идеального вытеснения обозначается буквами (ИВ) и соответствует случаю $D_{mk}^{(l)} = \varkappa = 0$. Диффузионная модель (обозначается буквами ДМ) соответствует случаю $D_{mk}^{(l)} \neq 0$, а модель продольной теплопроводности обозначается буквами (ПТ) соответствует случаю $\varkappa \neq 0$. С учетом этих обозначений система уравнений (1), (2), (7), (8) соответствует наиболее сложной теоретической модели (НДМ : НПТ). В случае $D_{mk}^{(l)} = \varkappa = 0$ система (1), (2) превращается в следующую:

$$\partial c_m/\partial t + u \partial c_m/\partial z + \delta \partial q_m/\partial t = 0,$$

$$\partial T/\partial t + u \partial T/\partial z + \delta b \partial \Big(\overset{*}{T} - \sum_{m=1}^{n} Q_m q_m \Big) \Big/ \partial t = m_2 (T - T_0^{\circ}). \qquad (11)$$

Система уравнений (7), (8), (11) описывает теоретическую модель неизотермической динамики адсорбции смесей (НИВ : НИВ). При бесконечно большой скорости межфазного массообмена и теплообмена система уравнений (11) превращается в следующую систему уравнений

$$\partial c_m/\partial t + u \partial c_m/\partial z + \delta \partial q_m(c, T)/\partial t = 0,$$

$$\partial T/\partial t + u \, \partial T/\partial z + \delta b \partial \Big(T - \sum_{m=1}^{n} Q_m f_m(c, T) \Big) / \partial t = m_2 (T - T_0^{\circ}). \qquad (12)$$

Система уравнений (11) соответствует наиболее простой равновесной модели идеального вытеснения, которая обозначается (РИВ : РИВ).

Система уравнений (1), (2), (7), (8) для теоретической модели (НДМ : НПТ) с математической точки зрения достаточно сложна, так как содержит вторые частные производные. Естественно возникает вопрос об

упрощении системы (1), (2), (7), (8) таким образом, чтобы влияние размывающих факторов из-за продольных эффектов ($D_{mk}^{(l)}$, $\varkappa$) учитывались приближенным способом в рамках использования системы уравнений (7), (8), (11) с эффективными значениями кинетических коэффициентов. Ввиду того, что эффективные кинетические коэффициенты находятся с помощью линейных матричных соотношений, такая теоретическая модель называется аддитивной и условно обозначается (АМ : АМ). Времена релаксации, обусловленные наличием продольной диффузии и продольной теплопроводности в пористой среде, равны

$$\tau_{mk}^{(l)} = \delta D_{mk}^{(l)} / u^2, \qquad \tau_T^{(l)} = \delta b \varkappa / u^2. \tag{13}$$

С учетом выражений (13) уравнения неизотермической кинетики адсорбции и кинетики теплообмена для теоретической модели (АМ : АМ) и выражения для эффективных значений кинетических коэффициентов равны [9]

$$\partial q_m / \partial t = \begin{cases} \sum_{k=1}^{n} \overset{*}{H}_{mk}^{(S)} [f_k(c, \overset{*}{T}) - q_k] + \overset{*}{H}_m^{(S)} (T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели S)} \\ \sum_{k=1}^{n} \overset{*}{H}_{mk}^{(P)} [c_k - f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})] + \overset{*}{H}_m^{(P)} (T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели P),} \end{cases} \tag{14}$$

$$\partial \overset{*}{T} / \partial t = \sum_{m=1}^{n} Q_m \partial q_m / \partial t +$$

$$+ \begin{cases} \sum_{k=1}^{n} \overset{*}{K}_K^{(S)} [f_k(c, \overset{*}{T}) - q_k] + \overset{*}{K}_0^{(S)} (T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели S)} \\ \sum_{k=1}^{n} \overset{*}{K}_k^{(P)} [c_k - f_k^{-1}(q, \overset{*}{T})] + \overset{*}{K}_0^{(P)} (T - \overset{*}{T}) \text{ (для модели P),} \end{cases} \tag{15}$$

$$\overset{*}{H}_{mk}^{(S)} = \sum_{j=1}^{n} (Y^{(S)})_{mj}^{-1} [\overline{H}_{jk}^{(S)} - \tau_T^{(l)} H_j^{(S)} K_k^{(S)}], \quad \overset{*}{H}_m^{(S)} = \sum_{j=1}^{n} (Y^{(S)})_{mj}^{-1} H_j^{(S)} (1 - \tau_T^{(l)} K_0^{(S)}),$$

$$Y_{mk}^{(S)} = E_{mk} + \sum_{j=1}^{n} \sum_{s=1}^{n} \overline{H}_{mj}^{(S)} f_{js} \tau_{sk}^{(l)}, \quad \overset{*}{H}_{mk}^{(P)} = \sum_{j=1}^{n} (Y^{(P)})_{mj}^{-1} [\overline{H}_{jk}^{(P)} - \tau_T^{(l)} H_j^{(P)} K_k^{(P)}],$$

$$\overset{*}{H}_m^{(P)} = \sum_{j=1}^{n} (Y^{(P)})_{mj}^{-1} H_j^{(P)} (1 - \tau_T^{(l)} K_0^{(P)}), \quad Y_{mk}^{(P)} = E_{mk} + \sum_{j=1}^{n} \sum_{s=1}^{n} \overline{H}_{mj}^{(P)} f_{js} \tau_{sk}^{(l)}.$$

Модельная система уравнений (11), (14), (15) описывает неизотермическую динамику адсорбции смесей для модели (АМ : АМ).

В заключение отметим, что система уравнений (11), (14), (15) проще системы уравнений (1), (2), (7), (8) для теоретической модели (НДМ : : НПТ), поскольку не содержит вторых частных производных. Поэтому систему уравнений (11), (14), (15) для теоретической модели (АМ : АМ) можно рекомендовать для описания неизотермической динамики адсорбции в адиабатическом (m_2=0) и неадиабатическом ($m_2 \neq 0$) случаях, так как эта система уравнений учитывает все основные качественные особенности межфазного теплообмена и массообмена.

Список литературы

1. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
2. Адсорбция в микропорах/Под ред. М. М. Дубинина. М.: Наука, 1983. 216 с.
3. *Ruthven D. M.* Principles of Adsorption and Adsorption Separation Processes. N. Y.. Wiley, 1984. 385 p.
4. *Yang R. T.* Gas Separation by Adsorption Processes. L.: Butterworth, 1988. 352 p.
5. *Myers A. L., Belfort G.* Fundamental of Adsorption. Engineering. N. Y.: Foundation. 1984. 428 p.
6. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 3053; 3064.
7. *Filippov L. K.* // Chem. Engng Sci. 1988. V. 43. № 12.
8. *Filippov L. K.* // Gas Separ. & Purif. 1988. V. 2. № 3. P. 144.
9. *Filippov L. K.* // Ibid. 1989. V. 3. № 1.
10. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* // Изв. АН СССР. Сер. Механика жидкости и газа. 1987. № 4. С. 93.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
13.I.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.183.5 : 546.212 : 66.063.725 : 546.621.185

© 1991 г.

Дворецков Г. А., Кузнецова Е. Н., Оглоблина М. О., Фролов Ю. Г.

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ И СПИРТОВ НА ЦЕОЛИТОПОДОБНОМ ФОСФАТЕ АЛЮМИНИЯ

На основании экспериментальных изотерм адсорбции паров воды и спиртов (метилового, этилового, пропилового, изопропилового) на алюмофосфатном молекулярном сите $AlPO_4$-5 определены дифференциальные теплоты и энтропии и предложены механизмы адсорбции. Установлено, что при малых давлениях вода адсорбируется на локальных центрах и заполняет четырех- и шестичленные каналы (~5 молекул на элементарную ячейку кристалла); при повышении давления происходит объемное заполнение главных 12-членных каналов, которое может быть описано в рамках теории капиллярной конденсации. Определены размеры и удельный объем главных каналов (8 Å и 0,17 $см^3$/г), суммарная емкость микропор по воде 13 ммоль/г. Показано, что локальные центры недоступны для молекул спиртов, которые взаимодействуют с адсорбентом в основном за счет слабых дисперсионных сил. Сделан вывод, что при заполнении главных каналов основную роль играет кооперативное взаимодействие; адсорбционные емкости микропор по спиртам (1,0–1,5 ммоль/г) существенно ниже, чем по воде. На примере вода – изопропиловый спирт показана способность $AlPO_4$-5 к селективному извлечению воды из спиртов.

Кристаллические молекулярные сита являются, пожалуй, наиболее интересными и перспективными адсорбентами и носителями катализаторов. Они имеют развитую систему геометрически правильных каналов — микропор и микрополостей, взаимное расположение и размеры которых определяются типом структуры кристаллической матрицы. Адсорбционные и каталитические свойства таких веществ определяются как их пористой сруктурой, так и химической природой. До недавнего времени они были представлены практически только цеолитами — кристаллическими алюмосиликатами. С 1982 г. кристаллические молекулярные сита стали пополняться материалами на основе фосфатов алюминия [1—3]. Часть этих материалов имеет структуру, подобную цеолитам, другие обладают уникальной структурой.

Адсорбционные свойства алюмофосфатных молекулярных сит изучены еще очень слабо. В данной работе нами представлены результаты исследования одного из представителей алюмофосфатных молекулярных сит $AlPO_4$-5. Такое обозначение структуры было предложено в [2, 3]. По данным [3], эта структура содержит непересекающиеся 12-членные каналы со свободным диаметром ~8 Å (в дальнейшем — главные каналы), а также колонки четырех- и искаженных шестичленных колец кислородных атомов, которые также могут рассматриваться как очень узкие каналы, диаметром не более 3 Å.

Экспериментальная часть

Синтез $AlPO_4$-5 проводили по методике, изложенной в [2], – гидротермальной кристаллизацией геля фосфата алюминия в присутствии триэтиламина (ТЭА) в автоклаве при 473 К в течение 10–12 ч. Предварительное исследование кинетики кристаллизации показало, что образцы уже через 4 ч являются полностью кристаллическими и идентифицируются рентгенофазовым анализом как $AlPO_4$-5.

По данным электронной микроскопии, частицы продукта представляют собой сферические глобулы размером 25–45 мкм. Глобулы состоят из кристаллов в форме призм и пластин, зазоры между которыми образуют вторичную пористую структуру образцов (мезопоры). Проведенное нами исследование низкотемпературной адсорбции азота на образцах, дегазированных в вакууме при 293–723 К [4], показало, что мезопоры имеют размеры 2–10 нм, суммарный объем 0,15 $см^3/г$, удельную поверхность 70 $м^2/г$. При температурах дегазации не более 373 К адсорбция азота происходит только на внешней поверхности кристаллов (в мезопорах). В интервале температур дегазации 423–623 К происходит удаление ТЭА из каналов кристаллической структуры, что приводит к росту адсорбционной емкости образцов. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии и термодесорбции [5]. Объем каналов-микропор составил 0,13 $см^3/г$ (по азоту).

Для характеристики адсорбционных свойств $AlPO_4$-5 по отношению к полярным молекулам с различной полярностью и размерами в качестве адсорбатов мы выбрали воду и спирты: метиловый этиловый, пропиловый и изопропиловый. Изотермы адсорбции получали при 273–313 К на адсорбтомере фирмы «Micromeritics» (модель 2100Д) методом капиллярной микробюретки [6]. Результаты исследования адсорбции и десорбции воды при 298 К подтверждены весовым методом на адсорбционной установке с весами Мак-Бена. Во всех случаях образцы предварительно дегазировали в вакууме при 623 К. В отдельных экспериментах дегазацию проводили при 373 К (в условиях, когда молекулы ТЭА не удаляются из микропор).

На основании температурной зависимости адсорбции определяли дифференциальную (изостерическую) теплоту адсорбции q_a и дифференциальную энтропию адсорбции при 298 К ΔS_a (298 К) в соответствии с уравнениями:

$$q_a = -R[\partial \ln p/\partial(1/T)]_{a=const},\ -\Delta S_a(298\ К) = q_a/298 + R \ln (p/p_s),$$

в которых p – равновесное давление пара в адсорбционной системе, p_s – давление насыщенного пара адсорбата при температуре T, К.

Обсуждение результатов

Результаты исследования адсорбции паров воды на $AlPO_4$-5 при 298 К представлены на рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции имеют сложный характер, при всех значениях p/p_s наблюдается адсорбционно-десорбционный гистерезис.

Начальный участок A отвечает ленгмюровскому типу изотерм адсорбции. Переход от участка A к участку B на всех изотермах происходит при величине адсорбции a=3,5 ммоль/г. При условии монослойного покрытия она соответствует удельной поверхности 263 $м^2/г$, что существенно больше поверхности мезопор. Таким образом, на участке A адсорбция воды идет преимущественно в микропорах, причем характер и величина адсорбции практически не изменяются, если дегазацию образца после синтеза проводить при 373 К, когда микропоры содержат молекулы ТЭА (кривая *2* на рис. 1). Можно предположить, что на этом участке молекулы воды адсорбируются в узких каналах и на локальных центрах кристаллической решетки, недоступных крупным молекулам ТЭА. В пользу локальных центров свидетельствуют большие величины q_a и $-\Delta S_a$ (298 К) (более 85 кДж/моль и 240 э. е. соответственно) в области малых заполнений (рис. 2), указывающие на большую энергию связи воды с адсорбентом и малую подвижность адсорбированых молекул. Такими центрами могут быть атомы Al, переходящие за счет гидратации из тетраэдрической в октаэдрическую координацию. Возможность обратимого перехода такого рода была показана на $AlPO_4$-17 с помощью ЯМР-спектроскопии [7].

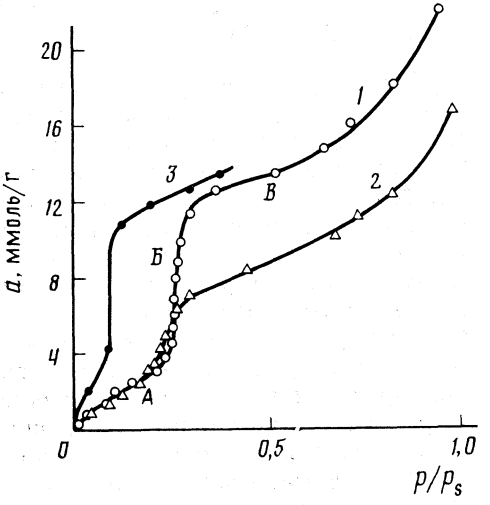


Рис. 1

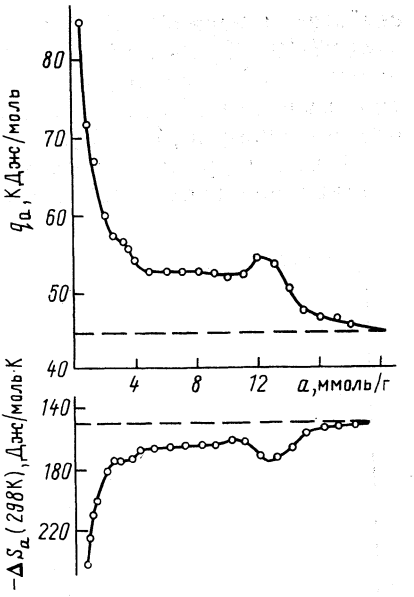


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции (*1*, *2*) и десорбции (*3*) воды на $AlPO_4$-5 при 298 К; *1*, *3* – образец дегазирован при 623 К; *2* – при 373 К после синтеза

Рис. 2. Дифференциальная теплота q_a и энтропия ΔS_a (298 К) адсорбции воды

Теплота адсорбции при объемном заполнении узких каналов должна быть меньше теплоты гидратации. По нашему мнению, объемное заполнение узких каналов молекулами воды преобладает в области $a=2\div 3{,}5$ ммоль/г, в которой наблюдается ступенька на кривых q_a и ΔS_a (рис. 2). Значительный адсорбционно-десорбционный гистерезис, имеющий место на участке *А*, характерен и для обратимой гидратации адсорбента, и для проникновения молекул адсорбата в очень узкие поры [8].

Элементарная ячейка гексагональной кристаллической решетки $AlPO_4$-5 содержит по 12 тетраэдрических единиц AlO_2 и PO_2 [9] и по результатам рентгенофазового анализа имеет параметры $a=13{,}69$ Å, $c=8{,}37$ Å и рентгеновскую плотность 1,81 г/см^3. Используя эти данные, можно посчитать число молекул воды, адсорбированных на локальных центрах и в узких каналах элементарной ячейки, которое при величине адсорбции 3,5 ммоль/г равно 5 (поправка на адсорбцию на внешней поверхности кристаллов в рассматриваемой области давлений практически не влияет на результаты расчета).

На участке *Б* величина адсорбции изменяется практически при одном давлении, скачком, который слабо выражен на изотерме *2* (рис. 1), в условиях, когда в главных каналах находятся молекулы ТЭА. Это позволяет заключить, что скачок отвечает заполнению водой объема главных каналов. Теплота адсорбции остается постоянной при всех величинах *a*, отвечающих скачку на изотерме (~52 кДж/моль).

Одним из возможных механизмов, удовлетворяющих наблюдаемому ходу изотерм адсорбции и десорбции и известным сведениям о структуре адсорбента, является капиллярная конденсация в сквозных цилиндрических порах. Действительно, если считать, что вода в микропорах обладает

свойствами нормальной жидкой фазы (поверхностное натяжение $\sigma = 71{,}97 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, молярный объем $V_m = 18 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль), то расчет по уравнению Кельвина для 298 К дает величину диаметра мениска 7,8 Å (по адсорбции). Эта величина близка к диаметру главных каналов (8 Å), определенному в [1—3, 9].

Возможно, реальный механизм адсорбции на участке *Б* и отличается от капиллярной конденсации. При столь высокой отрицательной кривизне мениска должны изменяться поверхностное натяжение и молярный объем. Молярный объем будет возрастать вследствие огромных капиллярных сил, растягивающих жидкость. В этом случае вода будет удерживаться в микропорах благодаря тому, что наряду с межмолекулярными силами в жидкости существует сильное адсорбционное поле в канале. И действительно, теплота адсорбции на участке *Б* выше, чем теплота конденсации воды. Согласованность результатов расчета по уравнению Кельвина с литературными данными объясняется, скорее всего, тем, что величины σ и V_m изменяются с увеличением отрицательной кривизны мениска в противоположных направлениях.

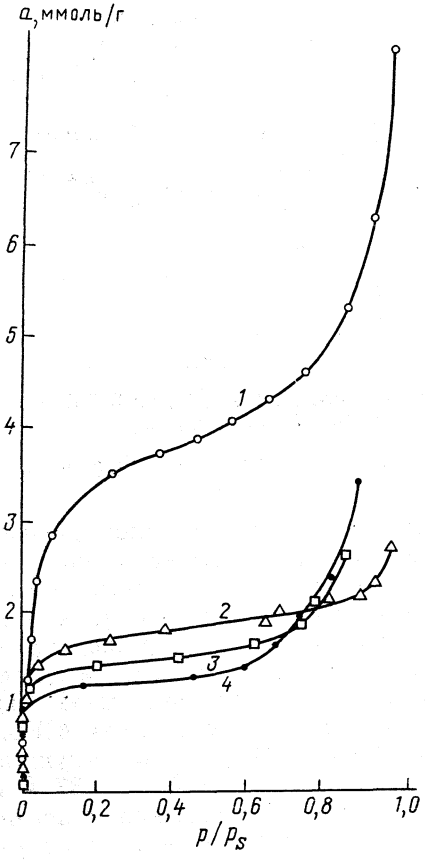


Рис. 3. Изотермы адсорбции спиртов при 298 К; *1* – метанол, *2* – этанол, *3* – пропанол, *4* – изопропанол

В области перехода от участка *Б* к *В* наблюдается некоторое возрастание q_a, а затем ее падение до теплоты конденсации воды. Наблюдаемое возрастание находится в пределах погрешности метода определения q_a, но, учитывая его воспроизводимость, а также тот факт, что это возрастание лежит за пределами скачка адсорбции на изотерме, мы предлагаем объяснение такого поведения, опирающееся на изложенный выше механизм. После заполнения главных каналов на участке *Б* повышение давления приводит к дополнительной конденсации воды, уменьшению кривизны менисков, а следовательно, и растягивающей силы. Жидкость в канале уплотняется под действием межмолекулярных сил до состояния, близкого к нормальному, что приводит к дополнительному выделению теплоты. Дальнейшее увеличение давления приводит к обычной капиллярной конденсации в мезопорах (участок *В*).

При таком подходе можно считать, что объемное заполнение главных каналов водой начинается при $a \approx 3{,}5$ ммоль/г и заканчивается при $a \approx 13{,}0$ ммоль/г. Количество воды, заполнившей объемно главные каналы $AlPO_4$-5, составит при этом 9,5 ммоль/г, а объем каналов – 0,17 см^3/г. Пе-

ресчет этих данных на 1 элементарную ячейку кристалла с учетом того, что канал расположен вдоль оси *c* кристаллической решетки — это еще один независимый метод расчета диаметра каналов-микропор. Он приводит к величине 8,0 Å, прекрасно согласующейся с расчетом по уравнению Кельвина и с литературными данными, несмотря на то, что в расчетах мы не учитываем воду, адсорбированную локализованно на стенках каналов. Из анализа участка *A* изотермы следует, что максимальное количество локализованно-адсорбированной воды не превышает 2 ммоль/г, и она распределяется не только в главных, но и в четырех- и шестичленных каналах. Таким образом, соответствующая поправка невелика. Она становится еще более несущественной, если исходить из модели обратимой гидратации атомов алюминия как адсорбционных центров. Поскольку все каналы образованы кислородными кольцами, а атомы алюминия, находящиеся в центрах тетраэдров, расположены на бóльших расстояниях от оси каналов, чем атомы кислорода [3], то молекулы воды, связанные с локальными центрами, должны частично выходить за рамки основного просвета каналов, как бы внедряясь в их стенки.

Изотермы адсорбции паров спиртов на $AlPO_4$-5 (рис. 3) имеют вид, характерный для объемного заполнения микропор, с резким возрастанием величины адсорбции в области малых давлений. Они спрямляются в координатах $\ln a-(\ln p_s/p)^3$, что соответствует логарифмической форме уравнения Дубинина:

$$\ln a=\ln a_0-B(\ln p_s/p)^n$$

при $n=3$. Не придавая особого значения коэффициенту B, связанному с характеристической энергией адсорбции (его интерпретация затруднительна, так как зависимости теплот адсорбции спиртов от степени заполнения имеют сложный характер), мы использовали уравнение для определения адсорбционной емкости микропор a_0 по каждому из спиртов при 298 К. Полученные величины приведены в таблице. Под микропорами здесь и далее подразумеваются главные каналы $AlPO_4$-5, поскольку молекулы спиртов (как и азота) по стерическим причинам не могут проникать в четырех- и шестичленные каналы.

Емкостные параметры адсорбции спиртов на $AlPO_4$-5

Спирт	a_0, ммоль/г	a_m, ммоль/г	V_m, см³/г
Метанол	3,32	1,5	0,06
Этанол	1,66	1,0	0,06
Пропанол	1,35	1,4	0,10
Изопропанол	1,10	1,1	0,08

Анализ зависимостей q_a и ΔS_a (298 К) от величины адсорбции (рис. 4) позволяет предложить следующий механизм адсорбции спиртов. Низкие величины q_a и $-\Delta S_a$ в области малых заполнений свидетельствуют о том, что центры, на которых происходила локализованная адсорбция воды, недоступны для молекул спиртов. Молекулы обладают большой подвижностью и, по-видимому, взаимодействуют с адсорбентом в основном за счет дисперсионных сил. Возрастание теплоты адсорбции и $-\Delta S_a$ при увеличении степени заполнения объясняется кооперативным эффектом [8] — усилением адсорбционного взаимодействия в микропоре при образовании агрегатов молекул адсорбата. В пользу этого предположения свидетель-

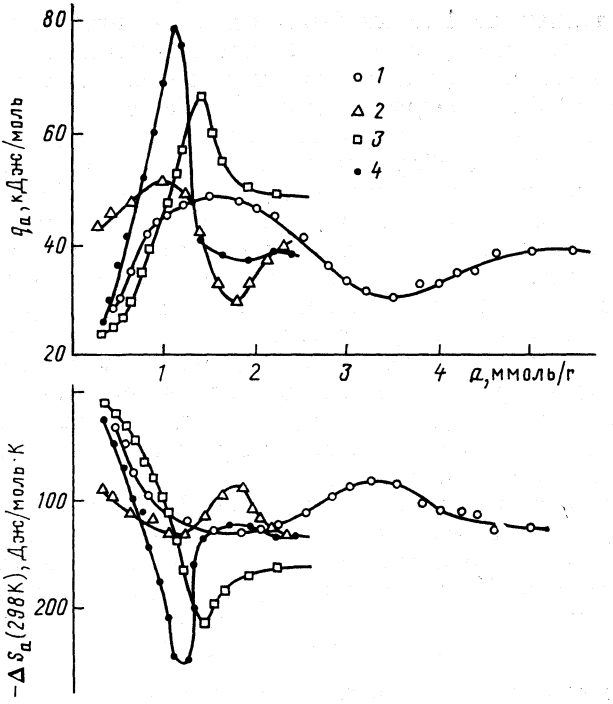


Рис. 4. Дифференциальная теплота и энтропия адсорбции спиртов; *1–4* – см. рис. 3

ствует также тот факт, что возрастание q_a и $-\Delta S_a$ оказывается тем значительнее, чем больше молекулярная масса и межмолекулярное взаимодействие спиртов.

В области перехода изотерм адсорбции к пологому участку величины q_a проходят через максимум и резко уменьшаются. Это результат завершения заполнения микропор адсорбатом, что позволяет по положению максимумов определить адсорбционные емкости микропор a_m. В таблице проведено их сопоставление с величинами a_0, полученными по уравнению Дубинина. Они совпадают у пропилового и изопропилового спиртов, в то время как у метилового и этилового $a_m < a_0$. Объяснить расхождение можно на основании анализа дальнейшего хода адсорбционной зависимости q_a и ΔS_a. У пропилового и изопропилового спиртов значение q_a после максимума приближается к теплоте конденсации нормальной жидкой фазы (L), а у метилового и этилового она сначала проходит через минимум, в котором $q_a < L$, и лишь затем стремится к теплоте конденсации, причем положение минимума отвечает величинам a_0. Здесь необходимо отметить, что a_0 включает в себя адсорбцию не только в микропорах, но и на внешней поверхности кристаллов, так как уравнение Дубинина не позволяет их разделить.

Таким образом, у пропилового и изопропилового спиртов величина a_m соответствует заполнению микропор и внешней поверхности кристаллов $AlPO_4$-5, и при $a > a_m$ начинается капиллярная конденсация в мезопорах образца. В случае метилового и этилового спиртов адсорбционный слой на внешней поверхности, необходимый для начала капиллярной конденсации, не успевает сформироваться в процессе заполнения микропор и при

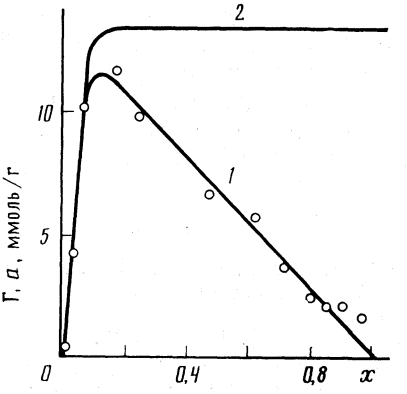


Рис. 5. Изотермы гиббсовской (*1*) и абсолютной (*2*) адсорбции воды на $AlPO_4$-5 из бинарных растворов вода – изопропанол при 298 К

$a > a_m$ адсорбция идет лишь на внешней поверхности. Теплоты адсорбции при этом невелики, так же, как при малых заполнениях микропор, что подтверждает сделанный ранее вывод о неспецифичности взаимодействия адсорбат – адсорбент для спиртов. Такое поведение спиртов при $a > a_m$ также свидетельствует в пользу преимущественно дисперсионного взаимодействия с адсорбентом: у пропилового и изопропилового спиртов больше молекулярная масса, сильнее адсорбционное взаимодействие, поэтому раньше заполняется внешняя поверхность.

По величинам a_m и молярным объемам чистых жидких адсорбатов нами были вычислены адсорбционные объемы для спиртов V_m, которые тоже представлены в таблице. При этом не учитывали адсорбцию на внешней поверхности кристаллов, т. е. величины V_m несколько завышены. Несмотря на это, их значения, лежащие в интервале 0,06—0,10 $см^3/г$, и величина 0,13 $см^3/г$, определенная в [4] по азоту, ниже объема главных каналов, полученного из анализа адсорбции паров воды (0,17 $см^3/г$). На наш взгляд, это вполне закономерно. Можно ожидать, что достаточно большие (по сравнению с водой) молекулы спиртов и азота, обладающие к тому же меньшим межмолекулярным взаимодействием, будут иметь в каналах диаметром 8 Å меньшую плотность упаковки, чем в чистых жидких фазах.

Необходимо отметить, что хотя предложенные механизмы адсорбции и представляются нам достаточно обоснованными, мы допускаем иную трактовку результатов эксперимента. В любом случае весьма важным является существенное различие в адсорбционных свойствах $AlPO_4$-5 по отношению к воде и спиртам. Это различие наиболее наглядно должно проявиться при адсорбции из водно-спиртовых растворов.

В качестве примера мы исследовали адсорбцию из бинарных растворов вода – изопропиловый спирт на $AlPO_4$-5 при 298 К. Адсорбент предварительно дегазировали в вакууме при 623 К. Адсорбцию проводили в ампулах с пришлифованными пробками в качающемся термостате в течение 24 ч (предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления адсорбционного равновесия). Растворы анализировали газохроматографически. Для расчета абсолютной адсорбции использовали методику, изложенную в [10]. Методика предполагает знание адсорбционной емкости адсорбента по каждому из адсорбатов. Соответствующие величины были взяты нами из результатов адсорбции паров и составили для изопропилового спирта 1,2 ммоль/г, для воды – 13 ммоль/г (конец заполнения микропор).

Результаты исследования представлены на рис. 5. Как видно, гиббсовская адсорбция воды Г положительна во всем диапазоне составов. При

равновесной мольной доле воды в растворе $x<0{,}17$, величины Г и абсолютной адсорбции воды a очень близки. При $x>0{,}17$ значение a становится максимальным, равным адсорбционной емкости по воде, т. е. адсорбент содержит только воду. Абсолютная адсорбция изопропилового спирта близка к нулю для всех растворов. Эти результаты показывают, что $AlPO_4$-5 может быть эффективно использован для осушки спиртов.

Список литературы

1. *Flanigen E. M., Lok B. M., Patton L., Wilson S. T.* // New Dev. Zeolite Sci. and Technol./Proc. 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo, Aug. 17–22. 1986. Tokyo, Amsterdam etc, 1986. P. 103.
2. Pat. № 310.440 (USA). 1982. Jan 12.
3. *Bennett J. M., Cohen J. P., Flanigen E. M. et al.* // Amer. Symp. 1983. Ser. 218. P. 109.
4. *Дворецков Г. А., Кузнецова Е. Н., Фролов Ю. Г.* // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 542.
5. *Dworezkov G., Rumlmayr G., Mayer H., Lercher J. A.* // Adsorpt. and Catal. Oxide Surfaces. Proc. Symp. Uxbridge, June 28–29, 1984.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 121.
7. *Blackwell C. S., Patton R. L.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 6135.
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. испр. и доп. М.: Мир, 1984. С. 250, 255.
9. *Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A. et al.* // Amer. Chem. Soc. Symp. 1983. Ser. 218. P. 79.
10. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. С. 269.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.124

© 1991 г.

Ашкинази Л. А., Дедков А. Ф.

МЕТОД ДИСКРЕТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ОКСИДНОМУ КАТОДУ

Предложен метод описания структуры поверхности и процессов испарения и сорбции, позволяющий найти динамически равновесное состояние поверхности кристаллов, составляющих пористый слой, если известны скорости и вероятности элементарных процессов; кристаллы в слое обмениваются веществом посредством испарения и сорбции. Показано, что метод требует меньшего количества вычислений, чем методы прямого моделирования и молекулярной динамики. Метод применен к оксидному катоду (пористому слою кристаллов сложных оксидов щелочно-земельных металлов), найдены состав и структура поверхности кристаллов.

Важным направлением в физике и химии поверхности является установление ее структуры, и изменений этой структуры в ходе процессов, протекающих на поверхности. Один из путей установления структуры — построение моделей по результатам сопоставления их предсказаний с экспериментальными данными, установление значений параметров, входящих в эти модели. Однако существующие методы моделирования поверхности либо описывают структуру больших участков поверхности (методы молекулярной динамики и прямого моделирования перемещения атомов), либо (посредством кинетических уравнений) состав поверхности и лишь в следующем приближении — структуру (решеточные неточечные модели [1]), причем методы, описывающие структуру, требуют значительного объема вычислений. В данной работе сделана попытка построения количественной модели процессов на поверхности, рассматривающей в качестве объектов не количества атомов того или иного сорта (состав), а образуемые ими «структуры» — взаимные расположения близлежащих атомов.

Если известны потоки попадающих на поверхность веществ и для всех структур на поверхности интенсивности испарения и вероятности сорбции, то, приравнивая нулю сумму потоков переходов из каждой структуры во все остальные и решая эту систему уравнений, находим динамически равновесную ситуацию. При этом может учитываться непосредственный обмен атомами между структурами (поверхностная диффузия). Конкретно в нашей ситуации ее роль оказалась пренебрежимо малой. При задании интенсивности испарения и вероятности сорбции может учитываться влияние разного количества «ближайших соседей» (если влияние соседей не учитывается совсем, имеем точечные модели). В данной работе использован наиболее простой метод описания поверх-

ности, учитывающий только один соседний атом (или вакансию), т. е. эквивалентный разбиению поверхности на двухатомные ячейки. В таком варианте модель является наиболее простой, позволяющей учесть латеральные взаимодействия и испарение молекул. Для нашего случая такая модель оказалась достаточно точной.

Поскольку рассматривается не одиночный кристалл, а пористый слой из кристаллов, необходимо анализировать перенос в слое (в паровой фазе) всех веществ, испаряющихся с поверхности составляющих этот слой кристаллов. Функцией источников в уравнении переноса будет разность количества испаренного и сорбированного поверхностью кристаллов вещества. Величина сорбции, в свою очередь, будет равна произведению потока, падающего на поверхность кристаллов, на вероятность сорбции. Скорости же испарения и вероятности сорбции будут определяться этими скоростями и вероятностями для отдельных структур и относительными концентрациями таких структур (доля занятой ими поверхности) на поверхности кристаллов. Коэффициент переноса будет зависеть от средней длины пробега, а она — от плотности покрытия и размера кристаллов. Уравнения переноса записываются как конечно-разностные уравнения, т. е. весь слой разбивается на отдельные слои и для каждого записывается баланс веществ. Реализация модели при разбиении на разное число отдельных слоев показала, что увеличение числа слоев свыше 5—7 заметно точности не увеличивает.

Такая модель позволяет с помощью довольно скромных вычислительных мощностей (ЕС1033) анализировать ситуацию указанного выше класса сложности. В данной работе в качестве модельного объекта использован пористый слой (толщиной 1—100 мкм) кристаллов (размером 0,1—10 мкм) (BaSrCa)O, находящихся в вакууме при ~1000 К — так называемый «оксидный катод». Преимуществом этого объекта для проверки эффективности метода является большой объем накопленных экспериментальных данных. Оксидный катод — источник термоэлектронной эмиссии электровакуумных и газоразрядных приборов, известен с 1903 г. Однако до сих пор нет ответов на ряд принципиально важных вопросов, касающихся его структуры и работы.

Так, неизвестен состав поверхности кристаллов оксида (есть три точки зрения — монослой Ba на (SrCa)O, монослой BaO на (SrCa)O, монослой BaO на CaO). Нет понимания условий, в которых работают кристаллы внутренних слоев покрытия. Плохо известно, как изменяются по толщине слоя параметры кристаллов. Не ясно, почему работа выхода немонотонно изменяется со временем (она больше и до, и после срока службы). Невозможно ни корректно интерпретировать данные проведенных экспериментов, ни планировать новые, поскольку наблюдаемые величины (например, потоки испаряющихся веществ) характеризуют не оксид сам по себе, а пористое покрытие в целом и неизвестна связь параметров покрытия и собственно оксида. Нет ответов и на многие вопросы, непосредственно важные для практики. Например, неизвестно, почему срок службы (время, в течение которого сохраняется состав поверхности) пропорционален квадрату толщины слоя, почему работа выхода весьма слабо зависит от его плотности и толщины.

Рассмотрим особенности модели для оксидного катода. Будем описывать поверхность следующим образом. Пусть поверхностная область кристалла состоит из n монослоев BaO, лежащих поверх последнего атомного слоя SrO, причем поверх n монослоев BaO могут находиться сверхстехиометрические атомы Ba, Sr, O или не находиться никаких. Соот-

Переходы между структурами

Интенсивность процесса	Исходные структуры						
	Ba, 0	Sr, 0	O, 0	z, 0	Ba, n	O, n	z, n
$W'_{\bullet}$	–	–	–	–	–	z, n	–
W''_{0}	–	–	z, 0	–	–	–	–
W'_{Ba}	z, 0	–	–	–	–	–	–
W''_{Ba}	–	–	–	–	z, n	–	–
W'''_{Ba}	–	–	–	–	–	–	O, $n-1$
W'_{BaO}	–	–	–	–	–	–	z, $n-1$ ($n\geqslant 2$)
W''_{BaO}	–	–	–	–	–	–	z, $n-1$ ($n=1$)
W'''_{BaO}	–	–	–	–	–	O, $n-1$	–
p_0V_0	z, 1	z, 0	–	O, 0	z, $n+1$	–	O, n
$p_{Ba}V_{Ba}$	–	–	z, 1	Ba, 0	–	z, $n+1$	–
$p_{BaO}V_{BaO}$	–	–	–	z, 1	–	–	–
D_{Ba}			O, 1				

Обозначения: W_i — интенсивности процессов испарения i-го вещества (O, Ba, BaO); D_{Ba} — поток бария, диффундирующий из глубины кристалла (независимое переменное, играющее роль времени, $D_{Ba} \sim t^{-1/2}$ [7]); V_i — потоки i-го вещества (O, Ba, BaO), падающие на кристаллы; p_O; p_{Ba}; p_{BaO} — вероятности сорбции O, Ba, BaO.

ветствующие структуры обозначим (Ba, n), (Sr, n), (O, n), (z, n); $c_{Ba,\,n}$ и т. д.— концентрации соответствующих структур.

Матрица переходов от одних структур к другим под действием сорбции, диффузии из глубины кристалла и испарения строится, исходя из следующих предположений.

1. Молекулы BaO сорбируются на SrO так, что атом Ba выдвинут в сторону вакуума, поскольку ионный радиус Ba больше, чем Sr (как для одно-, так и для двухзарядных ионов [2]) и поскольку при напылении BaO на SrO работа выхода оказывается меньше, чем для BaO [3]. Преобладание на поверхности Ba экспериментально показано в [4].

2. Для сорбции Ba, Sr и O необходимо наличие на поверхности ионов противоположных зарядов, а для сорбции BaO ионов обоих зарядов. Если монослой не полон, сорбция идет только достройкой этого слоя.

3. Не учитываются процессы испарения Sr и SrO, как на несколько порядков более медленные, чем процессы испарения Ba, BaO.

В соответствии с этими соображениями построена таблица переходов между структурами. При этом учитывались состояния с n=0, 1, 2 (поэтому данная модель является моделью не только поверхности, а одновременно поверхности и приповерхностного слоя). Учет состояний с n=3 результаты расчета изменяет незначительно.

Правильно работающая модель должна давать результаты, согласующиеся с надежными экспериментальными данными.

1. При изменении D_{Ba} доля эмиссионно-активной структуры имеет максимум $c_{акт}$=0,99 [3].

2. В пределах изменения D_{Ba} в 3–5 раз доля активной структуры уменьшается не более чем до некоторой величины $c_{акт,\,o}$, обеспечивающей

работоспособность катода (это соответствует отношению срока службы ко времени активирования при той же температуре, равному 10—20 [3]). Принимая допустимый спад эмиссии 20% и $d\varphi/dc_{\text{акт}}=1$ эВ/монослой [3], имеем $c_{\text{кат, о}}=0{,}975$.

3. Критический поток D_{Ba}, соответствующий уменьшению $c_{\text{акт}}$ до $c_{\text{акт, о}}$, пропорционален $(l/D)^{-1}$ (по крайней мере до $l/D=200$ [5], где l — толщина слоя, D — диаметр кристаллов). Это обеспечивает зависимость: срок службы $\sim(l/D)^2$.

4. Зависимость критического потока $D_{\text{Ba}}\sim(l/D)^{-1}$ должна сохраняться при разных критериях срока службы — спад эмиссии от 2 до 100 раз [6].

5. При увеличении l/D величина $c_{\text{акт}}$ должна расти слабо — из данных [6] следует, что при увеличении l/D в 3 раза значение $c_{\text{акт}}$ изменяется не более чем на 0,005.

6. Критический поток $D_{\text{Ba}}\approx W'_{\text{BaO}}D/l$ [6].

7. Изменения $c_{\text{акт}}$ по толщине покрытия, а также при изменении плотности покрытия не должны превосходить 0,01 (что соответствует 0,1 эВ).

Результаты расчета, проведенного на ЭВМ по указанной выше модели, показали следующее.

1. Активной структурой является структура $(z, 1)$, т. е. верна гипотеза [7].

2. Значения W_{O}'', W_{Ba}''', $W''_{\text{BaO}}, p_{\text{O}}$, p_{BaO} для данной модели существенны. Указанные выше критерии выполняются только при соблюдении условий $p_{\text{O}}\leqslant 0{,}01$ (критерий 5), $p_{\text{BaO}}\approx 0{,}1$ (критерии 5 и 4 исключают значения $\geqslant 0{,}3$ и $\leqslant 0{,}03$), $W_{\text{Ba}}''\leqslant 10^{-4}$, $W_{\text{Ba}}'''\leqslant 10^{-4}$, $W_{\text{O}}''\geqslant 1$ (критерии 1, 5, 6). Заметим, что значения $W''_{\text{BaO}}\ll 10^{-4}$, $W_{\text{Ba}}'''\ll 10^{-4}$ и $W_{\text{O}}''\gg 1$ не согласуются с экспериментальными данными, приведенными в [3]. Поэтому выбраны значения $p_{\text{O}}=0{,}001$, $p_{\text{BaO}}=0{,}1$, $W''_{\text{BaO}}=10^{-4}$, $W_{\text{Ba}}'''=10^{-4}$, $W_{\text{O}}''=1$ (здесь и далее все W нормированы на W'_{BaO}).

3. Значения W_{O}', W_{Ba}', W_{Ba}'', W'''_{BaO} на решение влияют слабо — они не являются для данной модели подгоночными параметрами, но и определить их значения по результатам работы данной части модели сколько либо точно нельзя. Для того, чтобы задаться какими-то значениями этих величин, их оценили с помощью данных [4]: $W_{\text{O}}'=10^{-1}$, $W_{\text{Ba}}'=1$, $W_{\text{Ba}}''=0{,}1$, $W'''_{\text{BaO}}=10$, $p_{\text{Ba}}=1$. Заметим, что «подключение» к модели каких-либо еще процессов может сделать выбор указанных параметров критичным и позволит установить их.

4. Имеет место зависимость: критический поток $D_{\text{Ba}}\sim(l/D)^{-(1{,}2\div 1{,}3)}$ (рис. 1), что обеспечивает зависимость срока службы, согласующуюся с обнаруженной в [6] $(\sim(l/D)^{2{,}4-2{,}6})$. Отклонение показателя степени от тривиального значения 2 невелико, но оно является неочевидным свойством, отражающим нелинейность модели и важным для заключения об ее адекватности.

5. Зависимость концентраций различных структур от D_{Ba} показана на рис. 2. Оптимально активированное состояние соответствует монослою BaO на решетке SrO.

6. Усредненные по всей толщине покрытия величины W, V, P и отношение Ba/BaO в продуктах испарения ведут себя в рабочей области $D_{\text{Ba}}=3\cdot 10^{-3}\div 10^{-2}$ следующим образом. Суммарные скорости испарения BaO, O и Ba $W_{\text{BaO}}\approx D_{\text{Ba}}$, $W_{\text{O}}\approx(1-2)\cdot 10^{-4}$, $W_{\text{Ba}}\approx 3\cdot 10^{-4}\div 10^{-4}$, отношение

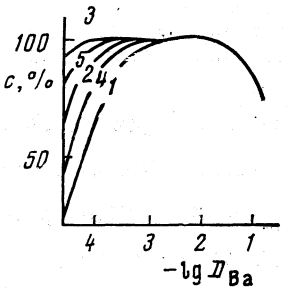


Рис. 1

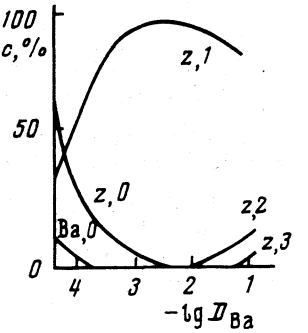


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости концентрации активной структуры (z, 1) от потока Ba, диффундирующего из объема кристаллов, при γ=2000 (*1–3*) и 3000 кг/см³ (*4*, *5*); l/D=30 (*1*, *4*), 100 (*2*, *5*) и 300 (*3*)

Рис. 2. Зависимости состава поверхности от потока Ba, диффундирующего из объема кристалла при l/D=30 и γ=2000 кг/см³

Ba/BaO=0,1÷0,01, что согласуется с данными [3]. Суммарные потоки, падающие на поверхность, и суммарные вероятности сорбции составляют: $V_{Ba}\approx 0{,}05$, $V_O\approx 0{,}05$, $V_{BaO}\approx 0{,}6\div 6$, $P_{Ba}\approx 1{,}5\cdot 10^{-3}$, $P_O\approx 10^{-3}$, $P_{BaO}\approx 1{,}5\div 10^{-4}$. Заметим, что $P_{Ba}\neq p_{Ba}$ и $P_{BaO}\neq p_{BaO}$; это должно учитываться при интерпретации экспериментальных данных.

7. Величины, характеризующие покрытие и условия его работы, изменяются по толщине слоя незначительно (соответствующие изменения работы выхода не более 0,01 эВ), что не противоречит экспериментам, это же относится к вариациям плотности и толщины покрытия.

Таким образом, построенная модель правильно описывает тест — объект в свете имеющихся экспериментальных данных и объясняет ряд эффектов, не имеющих на данный момент интерпретации.

8. Как данную модель применить к тройному оксиду (BaSrCa)O? Введение новых переменных в модель не встречает затруднений, но делает ее трудно обозримой. Однако данный вопрос разрешим на качественном уровне. Действительно, скорость испарения SrO на 4 порядка меньше скорости испарения BaO [3] и на ~3 порядка — скорости испарения BaO из кристаллов оксида. Поскольку в радиусе кристалла (BaSrCa)O укладывается $\sim 10^3$ атомных слоев, то даже при полном испарении BaO испарения SrO будет недостаточно для заметного изменения состава «матрицы» (SrCa)O. Поэтому все полученные выше величины следует относить — для 0 К из тройного оксида — к системе BaO, сорбированный на (SrCa)O. Заметим, что роль SrO в тройном оксиде может состоять не только в «регулировании» работы выхода и энергии сорбции, но и в «регулировании» постоянной решетки так, чтобы было возможно образование твердого раствора. Это обеспечивает пространственную равномерность потока BaO по поверхности кристаллов.

Автор благодарен Р. М. Арановичу и Ю. К. Товбину за обсуждение работы и полезные критические замечания.

Список литературы

1. *Товбин Ю. К.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 5. С. 5.
2. *Абалдуев Б. В.* // Электронная техника. Сер. 5. Приемо-усилительные лампы. 1969. № 2. С. 29.
3. *Никонов Б. П.* // Оксидный катод. М.: Энергия, 1979.
4. *Толстогузов А. Б., Шуппе Г. Н.* // Радиотехника и электроника. 1982. Т. 27. № 3. С. 592.
5. *Ашкинази Л. А., Марков В. Т.* // Электронная техника. Сер. 4. Эл.-вак. и газоразр. приб. 1984. № 6. С. 3.
6. *Кондрашенков Ю. В., Галанина З. Н., Дружинин А. В.* // Электронная техника. Сер, 1, Эл-ка СВЧ. 1974. № 7. С. 35.
7. *Красинькова М. В., Мойжес Б. Я.* // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 6. С. 1258.

Всесоюзный электротехнический институт
Москва

Поступила в редакцию
14.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 548.562 : 541.123.22

© 1991 г.

Ступин Д. Ю., Стративная О. С.

СОРБЦИЯ SO_2 КЛАТРАТНЫМИ ГИДРАТАМИ ФТАЛАТОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И ТЕТРАИЗОАМИЛАММОНИЯ

Изучена сорбция газообразного SO_2 клатратными гидратами фталатов тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония при температурах 257–277 К и давлениях 8–27 кПа. Установлено, что величина сорбции, т. е. объем сорбированного газа, зависит от структуры гидрата; в пределах одной структуры – кубической для гидратов, образованных *п*-, *м*- или *о*-фталатом тетрабутиламмония, или ромбической для гидратов, образованных *п*-, *м*- или *о*-фталатом тетраизоамиламмония, сорбция примерно одинакова.

Показано, что во всех шести системах газ – клатратный гидрат сорбция подчиняется закону адсорбции Ленгмюра: одна молекула газа на одно адсорбционное место, а именно Д-полость гидратной решетки. Определены температурные зависимости констант Ленгмюра для всех равновесий газ – клатрат, а по ним – энтальпии сорбции газообразного SO_2. Установлено, что для гидратов одной структуры при изменении аниона в ряду *п*-, *м*- и *о*-фталат энтальпия сорбции уменьшается; неполярные газы Ar, CH_4 и воздух не сорбируются исследованными клатратными гидратами в области температур до 195 К и давлениях до 101,3 кПа.

Ранее [1, 2] нами показано, что *п*-, *м*-, *о*-фталаты тетрабутиламмония (Б) образуют клатраты кубической структуры состава 1 : 62, а *п*-, *м*-, *о*-фталаты тетраизоамиламмония (А) – клатраты орторомбической структуры состава 1 : 82. Стабильность этих клатратов уменьшается в обоих рядах в последовательности *орто*-, *мета*-, *пара*-изомер фталевой кислоты; их структура напоминает структуру клатратных газовых гидратов [3]. Все большие полости водно-анионного каркаса заселены – на одну формульную единицу соли требуется девять больших полостей. Однако малые додекаэдрические (Д) полости в каркасе остаются вакантными. Отношение числа малых полостей к числу больших зависит от типа каркаса и равно 0,33 для кубической структуры и 0,75 для орторомбической. В таких Д-полостях могут разместиться лишь молекулы, ван-дер-ваальсов диаметр которых равен или менее 5,2 Å. В этом случае они дополнительно стабилизируют каркас.

Цель данной работы – изучение сорбции SO_2 малыми полостями клатратных гидратов, образованных фталатами тетраалкиламмония.

Экспериментальная часть

Измерения сорбции SO_2 шестью клатратными гидратами проведены на стеклянной газометрической установке, принципиально не отличающейся от описанной в работе [4]. Отличие состоит в замене стеклянной ячейки на ячейку из нержавеющей стали. Кроме того непрерывное дробление кристаллов во время сорбции осуществлялось энергичным встряхиванием ячейки с образцом клатрата и фторпластовыми ша-

риками диаметром 3 мм вместо шариков из нержавеющей стали, применявшихся в работе [4]. Методика работы на установке и обработка результатов измерений были аналогичны, применявшимся в работе [4].

Образец гидрата соли получали при замораживании водного раствора с составом, равным составу твердого гидрата, с последующим отжигом при температуре на 5–10 К ниже его температуры плавления в течение нескольких суток, затем растирали в ступке под слоем жидкого азота до состояния пудры. Навеску гидрата 0,1–0,5 г помещали в реакционную ячейку, заранее охлажденную жидким азотом, присоединяли к измерительной системе и вакуумировали до остаточного давления 2,5 Па.

Фталаты получали реакцией нейтрализации *п*-, *м*-, *о*-фталевой кислоты (марки «ч») гидроксидом тетрабутиламмония (марки «ч»), очищенным перекристаллизацией клатратного гидрата Б′ОН·32 H_2O (Б′ – тетрабутиламмоний). Продукт трижды перекристаллизовывали из воды в виде клатратного гидрата, который затем расплавляли и расплав концентрировали в эксикаторе над P_2O_5 и окончательно высушивали в вакуумном шкафу при 60° С до постоянной массы. Содержание основного вещества (фталата Б, 99,6±0,3 масс.%) устанавливали потенциометрическим титрованием раствора соли раствором тетрафенилбората натрия с ТБА-селективным электродом [5]. Операции анализа и синтеза аналогичны и для фталатов А, однако, предварительно был синтезирован гидроксид тетраизоамиламмония по реакции обмена иодида тетраизоамиламмония и свежеприготовленного гидроксида серебра.

Диоксид серы получали по реакции сульфита натрия с концентрированной серной кислотой. Выделяющийся газ осушали и очищали от SO_3 и других примесей с помощью концентрированной H_2SO_4. Воздух из образца удаляли на вакуумной установке многократным вымораживанием SO_2 в жидком азоте и откачкой конденсата до остаточного давления 2,5 Па.

Измерения сорбции и десорбции SO_2 гидратами проводили на стеклянной газометрической установке при 260–277 К и давлениях газа 5–25 кПа.

Обсуждение результатов

На стеклянной газометрической установке измерены объемы газа SO_2, поглощенного образцами перечисленных выше клатратов в изотермических условиях. Поскольку сорбция происходит только в полостях одного сорта, уравнение изотермы Ленгмюра, описывающей сорбцию, имеет вид:

$$C=\frac{1}{p}\frac{\theta}{1-\theta}, \qquad (1)$$

где C – константы Ленгмюра, p – давление газа, θ – степень заполнения полостей.

Если заменить θ на $V/V_{макс}$, где V – объем сорбированного SO_2 в условиях опыта, $V_{макс}$ – его максимальное значение (все объемы приведены к нормальным условиям и рассчитаны на 1 г воды в гидрате), то уравнение (1) можно переписать в виде

$$p/V=p/V_{макс}+1/CV_{макс}. \qquad (2)$$

Исходные экспериментальные данные по кинетике сорбции SO_2 образцами клатратных гидратов фталатов тетраизоамиламмония при 265,2 К и указанных давлениях SO_2 представлены на рис. 1. Как можно видеть из рисунка, каждая кривая асимптотически приближается к предельному для данных условий (T, p) объему поглощения SO_2. Каждой кинетической кривой на рис. 1 соответствует точка на изотерме сорбции, представленной на рис. 2 в виде зависимости p/V от p (уравнение (2)). Объемы сорбированного SO_2 при давлениях ниже исходного получены в результате опытов по десорбции SO_2 при определенных значениях p в изотермических условиях. Очевидно, что зависимости $p/V=f(p)$, т. е. изотермы сорбции, имеют линейный характер, и таким образом, соблюдается подчиненность сорбции газа Д-полостями закону адсорбции Ленг-

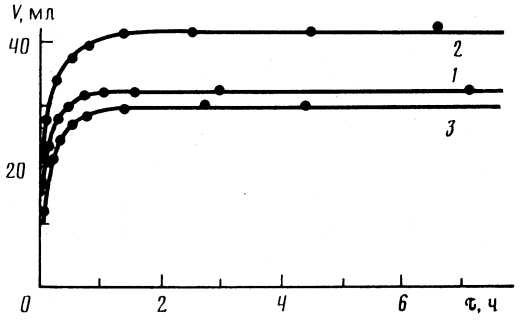


Рис. 1

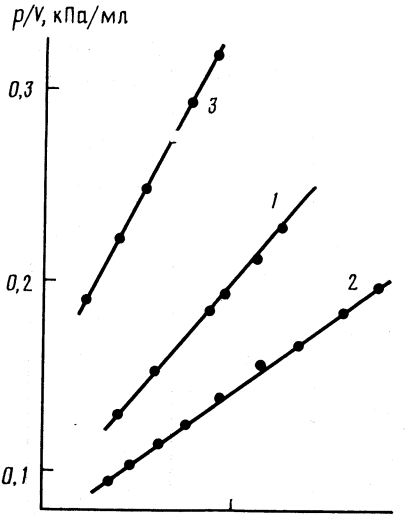


Рис. 2

Рис. 1. Сорбция SO_2 клатратными гидратами *п-* (*1*), *м-* (*2*) и *о*-фталатов (*3*) тетраизоамиламмония при 265,2 К и p=11,7 (*1*), 14,0 (*2*), 9,3 кПа (*3*)

Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 гидратами *п-* (*1*), *м-* (*2*), *о*-фталатов (*3*) тетраизоамиламмония при 265,2 К

мюра. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, обработаны методом наименьших квадратов, в результате чего получены величины $V_{макс}$ и C. Таким же образом определены величины $V_{макс}$ и C для данных клатратов при других температурах. Эти «экспериментальные» величины $V_{макс}$ могут зависеть от условий эксперимента и должны быть меньше или близки теоретической максимальной сорбции данным клатратом $V^{теор}_{макс}$, определяемой заселением всех Д-полостей в его решетке молекулами SO_2.

Значения $V^{теор}_{макс}$ вычислены для данного гидрата на основании его известной структуры. Для гидратов солей Б в пересчете на 1 г H_2O в составе гидрата может максимально сорбироваться 60,22 мл газа, а для гидратов солей А — 102,44 мл. Чтобы сравнивать между собой результаты различных опытов, определяемые в каждом опыте величины сорбции умножались на коэффициенты $60{,}2/V_{макс}$ в случае гидратов Б и на $102{,}4/V_{макс}$ — для гидратов солей А. Средние экспериментальные значения $V_{макс}$ для гидратов фталатов тетрабутиламмония равны 59,3; 58,6 и 53,8 мл соответственно для *пара-*, *мета-* и *орто*-изомеров фталевой кислоты. Следовательно, сорбционная емкость каркасов, осуществляемая малыми полостями, для гидратов одной структуры одинакова. Близость расчетного ($V^{теор}_{макс}$) и экспериментального значений $V_{макс}$ подтверждает вывод о наличии у гидратов Б кубической структуры. Для гидратов фталатов тетраизоамиламмония средние экспериментальные значения равны

Таблица 1

Константы Ленгмюра (C_i, кПа$^{-1}$) для сорбции SO_2 гидратами фталатов тетрабутиламмония (Б) и тетраизоамиламмония (А)

T, К	$C_п$	$C_м$	$C_о$	$C_п$	$C_м$	$C_о$
	фталат Б			фталат А		
277,2	0,052	–	0,016	–	–	0,033
273,2	0,200	0,048	0,028	0,349	0,029	0,140
273,2	–	0,044	–	0,262	–	0,107
269,2	0,349	0,106	0,072	0,206	0,060	0,200
265,2	0,492	0,185	0,215	0,281	0,293	0,444
262,8	–	–	–	–	0,258	–
261,8	–	–	–	0,424	–	–
261,1	–	–	–	0,649	–	–
260,9	–	0,523	0,308	–	–	–
260,0	0,538	–	–	–	–	0,617

Таблица 2

Энтальпии (кДж/моль) сорбции SO_2 гидратами фталатов тетрабутиламмония (Б$\cdot n_Б$ H_2O) и тетраизоамиламмония (А$\cdot n_А H_2O$)

Гидрат Фталат	$n_Б$	$-\Delta H_Б$	$n_А$	$-\Delta H_А$
пара	62,2	66,9±8,1	82,3	45,8±6,2
мета	63,4	98,1±10,4	82,6	129,7±11,9
орто	62,3	129,9±11,1	82,6	132,7±9,3

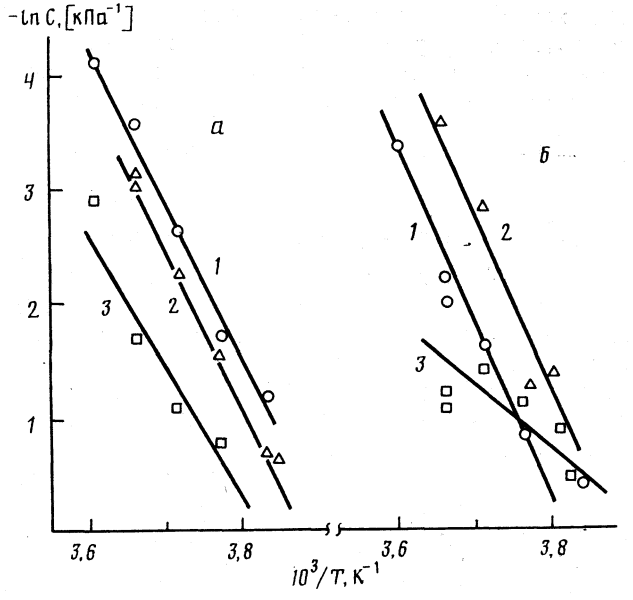


Рис. 3. Зависимости $\ln C = f(1/T)$ для сорбции SO_2 гидратами Б$\cdot 62H_2O$ (*а*) и А$\cdot 82H_2O$ (*б*): *1*, *2* и *3* – для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров соответственно

64,6; 74,8 и 72,0 мл для *пара-*, *мета-* и *орто*-изомеров фталевой кислоты соответственно.

Рассчитанные методом наименьших квадратов из экспериментальных данных по сорбции значения констант Ленгмюра C (уравнение (2)) для шести изучаемых гидратов сведены в табл. 1. Очевидно, резкое увеличение (примерно на порядок) при уменьшении T на 10 К (за исключением гидрата *п*-фталата А). Уравнение Клапейрона для зависимости $C=C(T)$ определяет энтальпию сорбции SO_2 решеткой гидрата (рис. 3).

В табл. 2 представлены рассчитанные по уравнению

$$\frac{\partial \ln C}{\partial (1/T)} = -\Delta H_{\text{сорб}}/R$$

значения энтальпии сорбции. Для каждого вида катиона (Б или А) наблюдается следующая закономерность (фталат-ионов): энтальпия сорбции максимальна по абсолютной величине для *орто*-изомера и минимальна для *пара*-изомера. «Гостевые» молекулы SO_2 наиболее прочно связываются в наименее искаженных каркасах клатратов, образуемых *о*-фталатами тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония. В этой же последовательности в обоих рядах уменьшается устойчивость самих клатратных гидратов [1, 2].

Список литературы

1. *Ступин Д. Ю., Стративная О. С.* // Тез. докл. VII Всесоюз. совещание по физико-химическому анализу. Фрунзе. 4–6 октября 1986 г. С. 540.
2. *Ступин Д. Ю., Стративная О. С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1437.
3. *Jeffrey G. A.* // Inclusion Compounds/Ed. by J. L. Atwood, F. D. Davies, D. D. MacNicol. L.: Sao Paulo: Acad. Press, 1984. V. 1. Ch. 5. P. 135.
4. *Barrer R. M., Edge A. V. J.* // Proc. Roy. Soc. 1967. V. A300. № 1410. P. 1.
5. *Ступин Д. Ю., Стративная О. С., Филиппов С. Ю., Чернова З. Д.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1510.

Ленинградский сельскохозяйственный институт

Поступила в редакцию 2.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 548.562 : 541.123.22

© 1991 г.

Ступин Д. Ю., Стративная О. С.

СОРБЦИЯ SO_2 КЛАТРАТНЫМИ ГИДРАТАМИ БРОМИДА И АЦЕТАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Изучена сорбция SO_2 клатратными гидратами бромида тетрабутиламмония (Б) и ацетата тетрабутиламмония (А) при температурах 253–277 К и давлениях газа 9–30 кПа. Установлено, что величина сорбции зависит от структуры гидрата. Определен состав образующихся двойных гидратов: $(C_4H_9)_4NBr \cdot 0{,}6SO_2 \cdot 24H_2O$ и $(C_4H_9)_4NCH_3CO_2 \cdot 1{,}5SO_2 \cdot 31{,}4H_2O$.

Показано, что сорбция SO_2 клатратами солей тетрабутиламмония описывается изотермой Ленгмюра. Определены температурные зависимости констант Ленгмюра для равновесий газ – клатрат и энтальпии сорбции $\Delta H_{сорб}$ гидратами Б (–58,3±5,4 кДж/моль) и А (–60,0± ±5,8 кДж/моль). Показано, что энтальпия включения SO_2 в клатратную решетку соли в 1,5 раза превышает по абсолютной величине величину энтальпии включения SO_2 в пустую клатратную решетку газового гидрата структуры I. Выявлено, что неполярные молекулы Ar и CH_4 не сорбируются малыми полостями водно-анионного каркаса гидратов солей Б и А при температурах до 195 К и давлениях до 101,3 кПа.

Гидраты солей тетрабутиламмония относятся к клатратам, они характеризуются высокой стабильностью и значительной долей кристаллизационной воды, так гидрат бромида тетрабутиламмония (Б) имеет состав $(C_4H_9)_4 \cdot NBr \cdot 24H_2O$ и $t_{пл}$=12,4° С, гидрат ацетата тетрабутиламмония (А) имеет состав $(C_4H_9)_4NCH_3CO_2 \cdot 31{,}4H_2O$ и $t_{пл}$=14,9° С [1]. Тетрагональная структура гидрата А установлена рентгеноструктурным анализом [2], структура гидрата Б не установлена. Во всех исследованных гидратах солей тетрабутиламмония большие полости водно-анионного каркаса заселены бутильными радикалами, а малые – пентагональные додекаэдры (Д) – свободны. В разных структурах отношение числа Д-полостей к числу больших полостей пробегает значения от 0,33 до 2,00 [1]. Можно предполагать, что молекулы гидрофобных газов с ван-дер-ваальсовым диаметром $\leqslant$5,2 Å могут заселять Д-полости. Действительно, в работе [3] было отмечено некоторое влияние атмосферных газов на кинетику образования и стабильность гидратов солей тетрабутиламмония. Давно известен [4] эффект стабилизации водных каркасов в клатратных гидратах некоторых гидрофобных веществ с $T_{кип} \leqslant 333$ К при заселении Д-полостей в них «малыми» молекулами так называемых «вспомогательных газов». Можно ожидать, что сорбция гидратом соли тетрабутиламмония выявит различия в энергетическом состоянии Д-полостей различных клатратных структур.

Цель настоящей работы – изучение сорбции SO_2 клатратными гидратами А и Б.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрат бромида тетрабутиламмония (Б) марки «ч», его дважды перекристаллизовывали из воды в виде клатратного гидрата. Продукт далее расплавляли, концентрировали над P_2O_5 и окончательно высушивали в вакуумном шкафу при 330 К до постоянной массы. Содержание основного вещества определяли потенциометрическим титрованием раствора соли раствором тетрафенилбората натрия с ТБА-селективным электродом [5]. Ацетат тетрабутиламмония синтезировали по реакции обмена иодида тетрабутиламмония и ацетата свинца. Осадок отфильтровывали, фильтрат концентрировали и из него трижды перекристаллизовывали А в виде клатратного гидрата. Химический анализ проводили по методике [5]. Диоксид серы получали по реакции сульфита натрия с концентрированной серной кислотой. Выделяющийся газ осушали и очищали от SO_3 и других примесей с помощью концентрированной H_2SO_4. Воздух из образца удаляли на вакуумной установке многократным вымораживанием SO_2 в жидком азоте и откачкой конденсата до остаточного давления 2,5 Па.

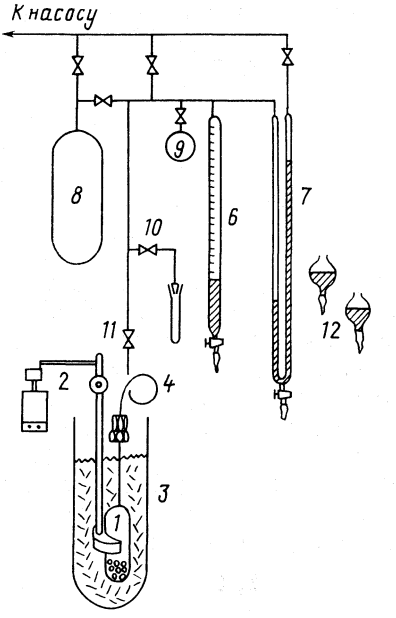


Рис. 1. Схема установки для изучения сорбции SO_2 малыми полостями гидратов тетрабутиламмония: *1* – капсула из нержавеющей стали с шариками диаметром 3 мм из фторопласта, *2* – встряхивающий механизм (150 $мин^{-1}$), *3* – термостат, *4* – гибкая подводящая трубка из полиэтилена, *5* – ампула для введения в сосуд 1 вещества путем перемораживания, *6* – газовая бюретка, *7* – ртутный манометр, *8* – баллон с SO_2, *9* – колба с калиброванным объемом, *10*, *11* – краны, *12* – сосуды со ртутью

Образец гидрата соли Б или А приготавливали следующим образом. Гидрат получали при замораживании водного раствора с составом, равным составу твердого гидрата, с дальнейшим отжигом при температуре на 5–10 К ниже его температуры плавления в течение нескольких суток, затем растирали в ступке под слоем жидкого азота до состояния пудры. Навеску гидрата (0,1–0,5 г) помещали в реакционную ячейку из нержавеющей стали, заранее охлажденную жидким азотом, присоединяли к измерительной системе и вакуумировали до остаточного давления 2,5 Па.

Измерения сорбции SO_2 гидратами проводили на стеклянной газометрической установке, изображенной на рис. 1, при 253–277 К и давлениях газа 10–30 кПа. Методика работы на установке и обработка результатов измерений описаны в работе [6]. Главным достоинством метода, разработанного Баррером и Эйджем, является получение двойного гидрата в реакции твердая фаза – газообразный гидратообразователь при энергичном встряхивании капсулы с массивными шариками, которые непрерывно разрушают поверхностный слой гидрата и осуществляют доступ молекул гидратообразователя к поверхности кристаллов. Опыты проводили в следующем порядке. Перед началом опыта SO_2 имел параметры p_0, V_0, T_0. Затем приводили в действие встряхивающий механизм *2* и инициировали реакцию, открыв кран *11*. Давление в системе, установившееся после открывания крана *11*, поддерживали далее постоянным до конца реакции (погрешность измерения давления ртутным манометром ±133 Па), поднимая по ходу ее уровень ртути в газовой бюретке *6*, т. е. умень-

шая объем в ней, и компенсируя таким образом падение давления, которое происходит вследствие вступления SO_2 в реакцию. Давление газа p_t, его объем V_t и температуру воздушного термостата T_t записывали в ходе реакции при временах t от начала реакции. Ячейку с образцом помещали в термостат, точность термостатирования ±0,1 К. Объем сорбированного SO_2 определяли по формуле:

$$v = \frac{273{,}2}{101{,}3x}\left[\frac{p_0V_0}{T_0} - p_t\left(\frac{V_t}{T_t} + \Phi_t\right)\right],$$

где все объемы измерены в мл, давления – в кПа, температуры – в градусах Кельвина, x – количество воды в гидрате ТБА в г, а Φ_t – есть сумма $\Sigma(\Delta V/T_t)$, взятая по всем элементам объема реакционного сосуда и подводящей трубки *4* вплоть до крана *11*. Конец реакции определяли, если уровень ртути в газовой бюретке не приходилось изменять в течение 2 ч. Полное время реакции составляло 7–9 ч. После окончания реакции перекрывали кран *11*, выключали встряхивающий механизм и сбрасывали давление SO_2 в системе до некоторого нового давления p_0'. Затем открывали кран *11*, записывали новое, меньшее, чем раньше давление газа p_t' и поддерживали его постоянным, теперь уже опуская уровень ртути в газовой бюретке, так как происходила десорбция SO_2 из клатрата и давление в системе росло. Конец реакции частичного разложения клатрата наступал через 2–3 ч. Расчет выделившегося количества SO_2 на 1 г льда проводили по формуле:

$$\Delta V = \frac{273{,}2}{101{,}3x} \cdot \frac{p_t'}{T_t} \Delta V_{изм}, \qquad (2)$$

где $\Delta V_{изм}$ – измеренное изменение объема газовой бюретки.

Обсуждение результатов

Хорошо изученный клатратный гидрат диоксида серы состава $SO_2 \cdot 6H_2O$ – один из наиболее устойчивых среди газовых гидратов [7]. Поэтому для проверки надежности работы построенной нами стеклянной газометрической установки мы исследовали на ней образование гидрата SO_2. Этот гидрат получали по реакции лед – газообразный SO_2. Оказалось, что 1 г льда при 260 К и давлении газа 27,7 кПа сорбирует 204,5 мл (объем пересчитан на нормальные условия), т. е. 98,8% от теоретически возможной сорбции (207, 4 мл), рассчитанной по составу гидрата $SO_2 \cdot 6H_2O$. Ниже сравниваются измеренные нами давления диссоциации гидрата SO_2 с данными [7]:

T, К	262,0	260,1	250,5
p, кПа	16,9	15,5	9,2
p, кПа [7]	17,6	15,9	9,3

Видно, что расхождения – в пределах экспериментальных ошибок.

Газовый гидрат сернистого газа имеет структуру I с полостями двух типов: двенадцатигранники (Д) и четырнадцатигранники (Т), числа этих полостей относятся как 1 : 3, и для измеренного состава $SO_2 \cdot 6H_2O$ оба типа полостей заселены молекулами SO_2. В случае гидратов солей тетрабутиламмония молекулы SO_2 заселяют Д-полости, и как во всех клатратных гидратах в полости может разместиться лишь одна молекула SO_2. Поэтому сорбция клатратом должна описываться законом адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = Cp/(1+Cp), \qquad (3),$$

где θ – степень заполнения полостей решетки, C – константа Ленгмюра, p – давление газа.

По физическому смыслу $\theta = V/V_{макс}$, т. е. отношение объема газа, сорбированного образцом гидрата в условиях опыта к максимально возможной сорбции в этих условиях (все объемы приведены к нормальным ус-

ловиям и пересчитаны на 1 г воды в составе гидрата). Следовательно, уравнение (3) можно переписать в форме

$$p/V = p/V_{\text{макс}} + 1/CV_{\text{макс}}. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции SO_2 клатратными гидратами А и Б. Ниже приведены экспериментальные данные, полученные в опытах по изучению сорбции и десорбции SO_2 клатратными гидратами А и Б при указанной температуре (V_2 и V_1 соответственно при 262,0 и 262,2 К)

p, кПа	18,1	17,4	15,3	15,2	12,8	10,9	10,7	8,8	6,9	6,7
V_1, мл	29,3	–	28,9	–	28,1	27,4	–	26,8	–	25,8
V_2, мл	–	43,0	–	41,6	40,4	–	39,5	38,6	38,2	–

Экспериментальные данные по измеренным объемам сорбции V в зависимости от p при T=const обработаны методом наименьших квадратов для получения линейной регрессии (4). Для всех образцов при всех температурах линейность зависимости $p/V=f(p)$ соблюдается (среднеквадратичное отклонение равно 1,5 Па/мл).

Определяемая по наклонам этих зависимостей величина $V_{\text{макс}}$ оказывается зависящей от T и в некоторой степени от особенностей установки. Для гидрата соли А она изменяется в пределах от 41,5 до 54,5 мл (н. у., 1 г H_2O). Теоретический максимум сорбции можно определить на основании известной структуры этого гидрата: 1 г H_2O в гидрате А может поглотить 79,3 мл SO_2 (н. у.). Для гидрата Б структура неизвестна. Измеренные в опытах объемы поглощения, приведенные к нормальным условиям и отнесенные к 1 г H_2O в составе гидрата, изменяются в пределах от 25,6 до 32,3 мл. Среднее значение $V_{\text{макс}}$ составляет 30 мл, отсюда легко получить состав образующегося двойного гидрата Б·0,6SO_2·24H_2O. Чтобы сравнить сорбцию клатратами в одинаковых условиях ниже приведены значения констант равновесия гидрат – газ, т. е. константы Ленгмюра, рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнению (4), для сорбции SO_2 клатратами А(C_A) и Б($C_Б$):

T, К	251,8	253,5	262,0	262,2	265,2	269,2	273,2	2772
$C_Б$	0,640	–	–	0,588	0,211	0,127	0,095	0,061
C_A	–	1,036	0,582	–	0,264	0,207	0,084	0,138

По уравнению Клапейрона для констант равновесия вычисляется энтальпия сорбции $\Delta H_{\text{сорб}}$:

$$\Delta H_{\text{сорб}} = -R\frac{d\ln c}{d(1/T)}. \quad (5)$$

Зависимости $c=c(T)$ в координатах ($\ln c - 1/T$) представлены на рис. 3 для гидратов бромида и ацетата тетрабутиламмония. В изученном интервале температур $\Delta H_{\text{сорб}}$ представляется постоянной. Зависимости $\ln c_i - 1/T$ (рис. 4) были аппроксимированы прямой (уравнение (5)) методом наименьших квадратов. Рассчитанные таким образом молярные энтальпии сорбции SO_2 равны соответственно $-58{,}3\pm5{,}4$ и $-60{,}0\pm5{,}8$ кДж/моль для гидратов Б и А.

Следовательно, в этих двух гидратах энергетическое состояние малых полостей можно считать одинаковым в пределах экспериментальных ошибок определения. Однако величина $\Delta H_{\text{сорб}}$ клатратными гидратами А и Б в ~2 раза превышает по абсолютной величине энтальпию образования гидрата SO_2 из льда и газа ($\Delta H_{i+g\to h} = -33$ кДж/моль). Последнюю можно представить в виде суммы двух вкладов: 1) энтальпии перестройки решет-

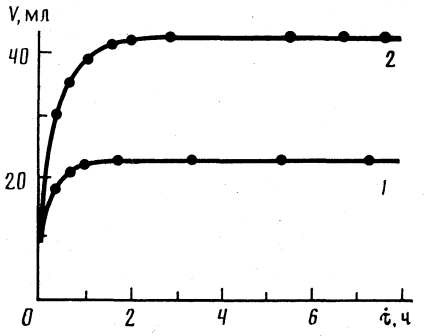


Рис. 2

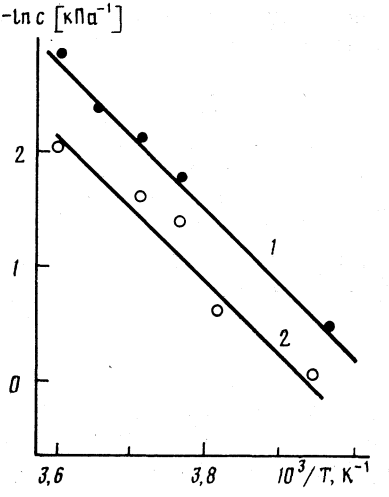


Рис. 4

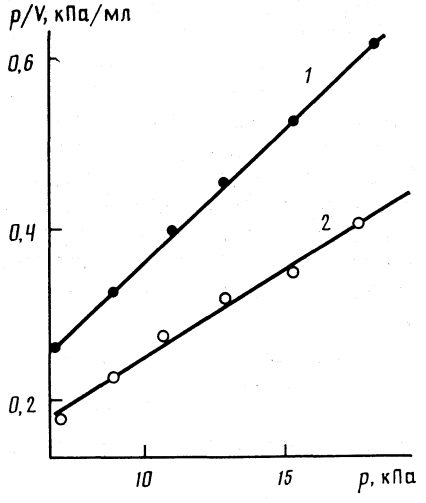


Рис. 3

Рис. 2. Сорбция SO_2 гидратом Б·$24H_2O$ при 262,2 К и давлении газа 18,1 кПа (*1*) и гидратом А·$31{,}4H_2O$ при 262,0 К и давлении газа 17,4 кПа (*2*)

Рис. 3. Изотермы сорбции SO_2 гидратом Б·$24H_2O$ при 262,2 К (*1*) и А·$31{,}4H_2O$ при 262,0 К (*2*)

Рис. 4. Зависимости $\ln c = f(1/T)$ для сорбции SO_2 гидратами Б·$24H_2O$ (*1*) и А·$31{,}4H_2O$ (*2*)

ки льда в пустую клатратную решетку $\Delta H_{w(i\to h^{\circ})}$, 2) энтальпии включения молекул SO_2 в ее полости $\Delta H_{h^{\circ}+g\to h}$, т. е.

$$\Delta H_{i+g\to h} = n\Delta H_{w(i\to h^{\bullet})} + \Delta H_{h^{\bullet}+g\to h}, \qquad (6)$$

где h — число молей воды на 1 моль газа в составе гидрата. В работе [8] по экспериментальным данным для сорбции Ar, Kr и Xe гидратом хлороформа оценена величина $\Delta H_{w(i\to h^{\circ})} = 1{,}47$ кДж/моль.

Таким образом, энтальпия включения SO_2 в клатратную решетку газового гидрата структуры I равна −41,8 кДж/моль. Энтальпия сорбции SO_2 в Д-полости клатратов Б и А отличается от $\Delta H_{h^{\circ}+g\to h}$ на −16,5 и −18,2 кДж/моль соответственно. Такое большое различие величин энтальпий включения SO_2 в клатратные решетки различных структур объясняется тем, что у гидратов солей тетрабутиламмония в отличие от газовых гидратов существует водно-анионный каркас, появляются дополнительные

взаимодействия ионов, занимающих узлы каркаса, с полярной молекулой SO_2. Неполярные молекулы Ar и CH_4 не сорбируются малыми полостями гидратов солей тетрабутиламмония даже при 195 К и 80 кПа.

Список литературы

1. *Дядин Ю. А., Удачин К. А.* // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. № 3. С. 35.
2. *Дядин Ю. А., Гапоненко Л. А., Аладко Л. С.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 8. Вып. 3. С. 79.
3. *Дядин Ю. А. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. № 1. Вып. 1. С. 55.
4. *Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И.* Газовые гидраты М.: Химия, 1980.
5. *Ступин Д. Ю., Стративная О. С., Чернова З. Д., Филиппов С. Ю.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1510.
6. *Ступин Д. Ю.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 458.
7. *Tamman G., Kriege G. J. R.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1925. B. 146. H. 1, 2. S. 179.
8. *Barrer R. M., Edge A. V. J.* // Proc. Roy. Soc. 1967. V. A300. № 1410. P. 1.

Ленинградский сельскохозяйственный институт

Поступила в редакцию
2.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 541.183

© 1991 г.

Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Рахманова Т. А., Симанович Е. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ γ-Fe_2O_3 ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПРОСТЫХ ГАЗОВ

С помощью вакуумных весов измерены изотермы адсорбции Ar, Kr, O_2 и N_2 при температуре кипения жидкого азота на двух образцах игольчатого оксида γ-Fe_2O_3 для магнитной записи. Из изотерм определены величины емкости монослоев этих адсорбатов и энергетические константы уравнения БЭТ и двухпараметрического уравнения, учитывающего латеральные взаимодействия. Показано, что обе модели примерно одинаково описывают измеренные изотермы. Приведены значения площадей, занимаемых молекулами Ar, Kr и O_2 при адсорбции в монослое (ω_m), нормированные по азоту, которые могут быть использованы для определения удельной поверхности порошков γ-Fe_2O_3.

Одним из важных параметров при производстве и исследовании порошков игольчатого оксида γ-Fe_2O_3 для магнитной записи является удельная поверхность. Наиболее часто для определения поверхности используют метод БЭТ [1], при этом в качестве адсорбатов помимо азота применяют и другие газы. Одной из проблем при этом становится выбор подходящей величины площади, занимаемой молекулой адсорбата в адсорбционном слое (ω_m), поскольку ее значение зависит как от природы адсорбата, так и от природы поверхности адсорбента. В литературе при исследовании оксидов железа различных модификаций для определения удельной поверхности широко используются N_2 [2—4] и Ar [5, 6]; возможно использование и других газов. Но при этом всегда возникает вопрос о согласованной системе величин площадей, занимаемых молекулой в монослое, даже если в качестве стандартного принимать значение ω_m молекулы азота, равное 16,2 Å^2.

В связи с опубликованием в литературе нового уравнения полимолекулярной адсорбции [7], представляющего модифицированную модель БЭТ, важно было также оценить величину интервала значений p/p_s, в пределах которого применимы уравнения изотермы теории БЭТ и уравнения, предложенного в [7]. Учитывая отсутствие в литературе систематических исследований адсорбции разных газов на порошках для магнитной записи, а также практический интерес значений ω_m для различных адсорбатов, нами измерены изотермы низкотемпературной абсорбции N_2, Ar, O_2 и Kr на промышленных образцах γ-Fe_2O_3. Из изотерм по методу БЭТ и по уравнению для изотермы адсорбции, предложенному в [7], мы определили соответствующие емкости монослоев и, принимая молекулу азота за стандартную, значения ω_m для других адсорбатов.

Экспериментальная часть

Для исследования взят образец γ-Fe_2O_3, получнный по сульфатной технологии ЛКН-1 и промышленный образец фирмы BASF (BASF). Химический состав образца BASF соответствовал оксиду железа с примесью 1,15 масс.% FeO. Образец ЛКН-1 содержал 0,42 масс.% FeO и 0,79 масс.% SO_4^{2-} [8]. Других примесей в образцах не содержалось.

Такие газы, как Ar, Kr и N_2, набирались в устновку из металлических баллонов через переход ковар – стекло и дополнительно пропускались через U-образную ловушку в жидком азоте. Кислород получали термическим разложением $KMnO_4$, предварительно вакуумированного при 130° С непосредственно в установке.

Изотермы адсорбции измерялись на электромагнитных вакуумных весах, описанных в [9]. Навеска образца в количестве 6 г без какого-либо уплотнения насыпалась в стеклянную ячейку между несколькими тонкостенными перфорированными стеклянными трубками для более быстрого установления адсорбционного равновесия. При такой навеске образца относительная чувствительность весов составила 1 : 60 000.

Цельностеклянный корпус весов и использование в дозировочной части электромагнитных клапанов обеспечивали хорошую герметичность и исключали возможность отравления поверхности парами смазки. Измерения проводились при температуре кипения жидкого азота, которая контролировалась платиновым термометром сопротивления. Так как изотерма измерялась в течение нескольких дней, то во время измерений наблюдались колебания температуры азота до 0,2 К, вызванные изменениями атмосферного давления. Эти колебания учитывались при расчете p/p_s.

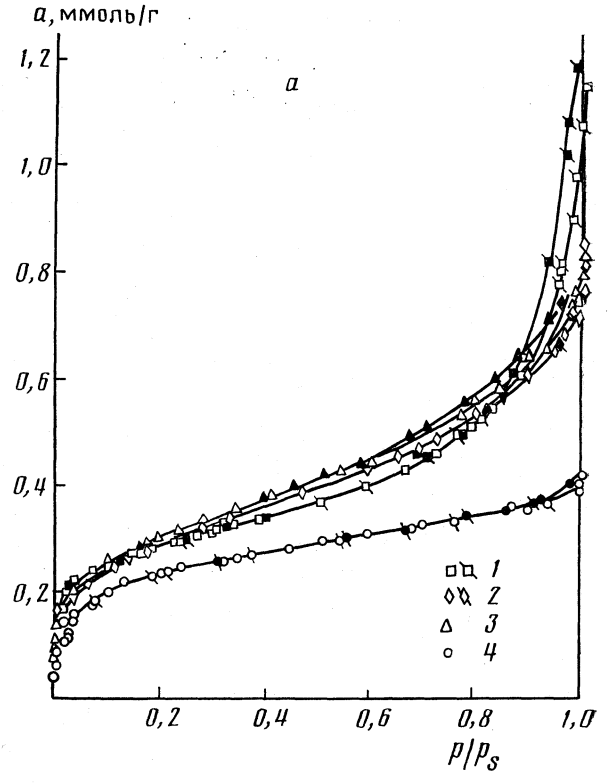
Образцы вакуумировались при 200° С в течение 80 ч до постоянного вакуума ($<10^{-3}$ мм рт. ст.). Потеря массы при вакуумировании составила 0,63 масс.% для образца BASF и 0,68 масс.% для ЛКН-1.

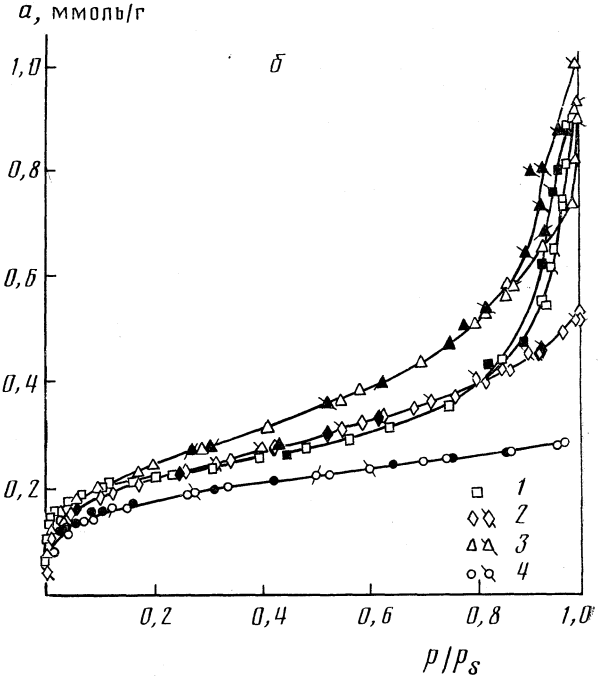
Параметры линейной формы уравнения БЭТ и уравнения, предложенного в [7], определялись в выбранном интервале p/p_s по методу наименьших квадратов с помощью программы, составленной для ПЭВМ ДВК-3. Критерием правильности выбранного интервала p/p_s служило отношение суммы квадратов отклонений левой части уравнений (1) и (2) от линии регрессии, деленной на число точек, к среднему значению ординаты в этом интервале p/p_s. Интервал p/p_s считался правильным, если указанное отношение примерно соответствовало ошибке измерения величины адсорбции. Дисперсия величин A_m и C оценивалась из дисперсий $1/A_mC$ и $(C-1)/A_mC$, непосредственно получаемых в методе наименьших квадратов по приведенным в [10] формулам.

Обсуждение результатов

Выбор величины p_s для используемого адсорбата обсуждается в [1]. Обычно берут значение p_s для жидкости, если адсорбат при 77 К находится в жидком состоянии. Для азота и кислорода такой выбор не вызывает сомнений, а для Ar и Kr, температура тройной точки которых выше температуры кипения жидкого азота, выбор величины p_s не так очевиден [1, стр. 87]. Для криптона часто [9] берется p_s переохлажденного Kr, однако в [11] показано, что в случае адсорбции Kr на графите адсорбат находится на поверхности при 77 К в твердом виде. Изотермы адсорбции Ar и Kr представленные на рисунке, не имеют, в отличие от изотерм адсорбции азота и кислорода, капиллярно-конденсационного гистерезиса, свидетельствующего о жидкоподобном состоянии адсорбата. В [1] также обсуждается возможность использоваиня p_s для твердого Ar. Исходя из изложенного, для Ar и Kr нами были приняты значения p_s для твердого состояния.

В табл. 1 представлены результаты определения емкости монослоя A_m и константы C уравнения БЭТ, а также величины A_m' и C уравнения изо-


a, ммоль/г
а
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
1
2
3
4
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
p/p_s


a, ммоль/г
б
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
1
2
3
4
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
p/p_s

термы адсорбции, предложенного в [7], линейные формы которых имеют вид:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \cdot p/p_s, \quad (1)$$

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)^{1/2}} = \frac{1}{A_m' C'} + \frac{p/p_s}{A_m'}, \quad (2)$$

где A — количество вещества, адсорбированное при равновесном давлении p; A_m' и A_m — количество вещества, соответствующее емкости мономолекулярного слоя; C' и C — константы, связанные с теплотой адсорбции и температурой.

В работе [7] утверждается, что уравнение (2) хорошо описывает изотерму в широком интервале относительных давлений. Из табл. 1 и 2 видно, что интервал p/p_s для уравнения (2) действительно в 1,5—2 раза больше для O_2 и Ar, а это позволяет использовать большее число точек при определении A_m. В то же время для N_2 и Kr интервал, в котором линейно уравнение (2), примерно совпадает по ширине с интервалом линейности для уравнения БЭТ (1).

Величины суммы квадратов отклонений (СКО) от линии регрессии при использовании уравнения (1) и БЭТ в указанном интервале p/p_s примерно равны и составляют 1—2% от среднего значения ординаты в линейной форме уравнения изотермы адсорбции, что соответствует ошибке определения адсорбции. Если сравнить отношение величин A_m'/A_m для изученных образцов, то для всех адсорбатов оно мало меняется при переходе от образца BASF к ЛКН-1. Отношение $A_m/A_m(N_2)$, исходя из которого производится нормировка площади, занимаемой молекулой данного адсорбата относительно молекулы азота, остается близким для обоих образцов. Наибольшее различие наблюдается для кислорода, если используется уравнение (2). Соотношение величин констант C и C' для различных адсорбатов в уравнениях (1) и (2) приблизительно верно отображает характер взаимодействия молекулы с поверхностью: для молекулы азота, обладающей квадрупольным моментом, эта константа значительно больше, чем для других газов. Поскольку величина СКО при использовании уравнения (2) примерно равна ее величине для уравнения БЭТ, то ошибка определения A_m и C также не будет сильно отличаться.

Таким образом, применение уравнения (2) для определения удельной поверхности из изотерм адсорбции газов на образцах γ-Fe_2O_3 не дает заметных различий в значениях ω_m по сравнению с уравнением БЭТ. При этом результаты определения удельной поверхности практически полностью совпадут, если при расчете по уравнению (2) для молекулы азота принять ω_m в 1,15 раза меньше, чем в методе БЭТ. В табл. 3 приведены рассчитанные из изотерм методом БЭТ величины A_m и C, а также нормированные по ω_m азота значения ω_m для O_2, Ar, Kr для изученных образцов. Из значений ω_m видно, что полного их совпадения для обоих образцов нет, хотя и различия не очень велики и вполне укладываются в те рамки, в которых удельная поверхность, определенная по БЭТ, может отличаться от определенной независимо геометрической поверхности [12].

Изотермы адсорбции N_2 (*1*), Ar (*2*), O_2 (*3*) и Kr (*4*) при температуре кипения жидкого азота на образцах BASF (*а*) и ЛКН-1 (*б*), черные точки — десорбция, точки со штрихами — повторные серии измерений

Таблица 1

Параметры уравнений (1) и (2) и интервалы p/p_s в которых они применимы, для образца BASF

Адсорбат	C	p/p_s	A_m, ммоль/г	C'	p/p_s	A'_m, ммоль/г	a_m (2)	a_m (БЭТ)	A'_m/A_m
	уравнение (1)			уравнение (2)					
Кислород	79	0,04±0,23	0,252	27	0,10–0,40	0,320	1,09	1,14	1,25
Аргон	78	0,04–0,17	0,241	33	0,06–0,47	0,296	1,02	1,07	1,23
Криптон	73	0,02–0,19	0,200	59	0,11–0,33	0,228	0,85	0,83	1,14
Азот	210	0,02–0,17	0,235	60	0,13–0,30	0,276	1,00	1,00	1,17

Обозначения: a_m (2) и a_m (БЭТ) — относительная емкость монослоя (A_m/A_m (N_2)), определенная с использованием соответствующих уравнений.

Таблица 2

Параметры уравнений (1) и (2) и интервалы p/p_s, в которых они применимы, для образца ЛКН-1

Адсорбат	C	p/p_s	A_m, ммоль/г	C'	p/p_s	A'_m, ммоль/г	a_m (2)	a_m (БЭТ)	A'_m/A_m
	уравнение (1)			уравнение (2)					
Кислород	97	0,03–0,2	0,204	25	0,17–0,59	0,263	1,28	1,12	1,28
Аргон	101	0,03–0,17	0,178	32	0,12–0,43	0,233	1,09	0,978	1,25
Криптон	88	0,02–0,16	0,153	55	0,02–0,16	0,174	0,853	0,838	1,14
Азот	266	0,04–0,12	0,182	104	0,06–0,16	0,204	1	1	1,12

Таблица 3

Адсорбат	A_m, мкмоль/г		C		ω_m, Å²		
	BASF	ЛКН-1	BASF	ЛКН-1	BASF	ЛКН-1	[1]
Кислород	252±3	204±4	79±11	97±16	15,1	14,4	13,6
Аргон	241±3	178±0,7	78±8	101±4	15,8	16,6	16,6
Криптон	200±6	153±7	73±16	88±29	19,1	19,3	19,5
Азот	235±1	182±0,4	210±23	266±13	16,2	16,2	16,2

Примечание. Значения ω_m нормированы по ω_m $(N_2)=16{,}2$ Å²; указаны ошибки определения A_m и C по методу БЭТ.

По абсолютной величине поверхность образца ЛКН-1 составляет 17,8, а BASF – 23 м²/г.

В литературе широко обсуждается [13] образование щелевидных микропор при разложении γ-FeOOH. Поскольку одна из начальных стадий получения γ-Fe_2O_3 заключается в разложении гетита, изученные нами образцы могут содержать такие микропоры. Если размер этих микропор <10 Å, то гистерезис на изотерме в области низких давлений не наблюдается, как это видно на рисунке. Так как модель БЭТ не описывает адсорбции в микропорах, то наличие микропор и возможные различия в химии поверхности образцов могут быть причиной обсуждающихся выше некоторых расхождений в значениях ω_m. При определении удельной поверхности как технологического параметра порошка γ-Fe_2O_3 возможными расхождениями можно пренебречь и брать среднее из приведенных в табл. 3 значений ω_m для различных адсорбатов.

Список литературы

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
2. *Casarico A., Cavallotti P., Colombo D. et al.* // IEEE Trans. on magnetics. 1987. V. 23-MAG. № 1. P. 86.
3. *Marsh J., Crosby S., Classon D., Millward G.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 82. P. 221.
4. *Nakamae K., Tanigawa S., Sumiya K., Batsumoto T.* // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 11. P. 1014.
5. *Micale F., Kiernan D., Zettlemoeyer* // J. Colloid Int. Sci. 1985. V. 105. № 2. P. 570.
6. *Лепинь Л. К., Руплис А. А.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. Химия. 1965. № 5. С. 545.
7. *Аранович Г. Л.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1025.
8. *Кузнецов Б. В., Левина Е. Ф., Никитин Ю. С. и др.* // Там же. 1988. Т. 62. С. 2437.
9. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева. М.: Изд-во МГУ, 1973.
10. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1979. С. 560.
11. *Volkmann U., Knorr K.* // Surf. Sci. 1989. V. 221. № 1–2. P. 379.
12. Межфазовая граница газ – твердое тело/Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. С. 422.
13. *Naono H., Nakai K.* // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 128. № 1. P. 146.

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

Поступила в редакцию
21.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. 65 1991 № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.2

© 1991 г.

Гусева Л. И., Пастушенко В. Г., Никитин Ю. С., Криволапов С. С.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ДОБАВОК В ЭЛЮЕНТ НА УДЕРЖИВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследовано влияние природы и концентрации полярных добавок алифатических кислот в элюент на удерживание поликарбоновых ароматических кислот и их ангидридов на модифицированной поверхности силикагеля. Показано, что использование уксусной, пропионовой, масляной кислот в качестве полярных добавок в элюент (*н*-гексан – изопропанол) позволяет уменьшить удерживание, асимметрию пиков и увеличить селективность разделения ди- и трикарбоновых ароматических кислот на поверхности силикагеля, модифицированной тримезиновой кислотой.

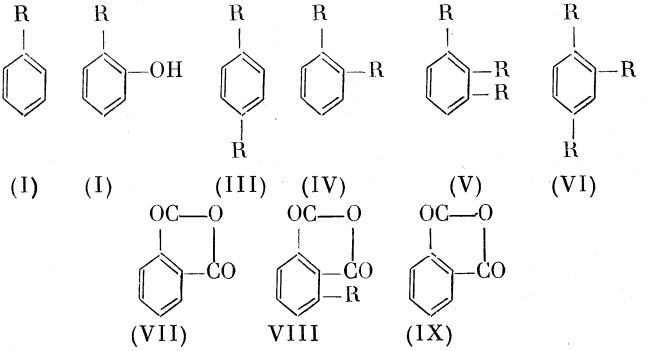
Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат – адсорбент – элюент использовано уравнение Скотта. Отмечено, что уксусная кислота как полярная добавка в элюент в наибольшей степени ослабляет взаимодействие сорбат – сорбат и может быть использована для нормально-фазовой хроматографии трикарбоновых ароматических кислот.

Жидкостная хроматография ароматических карбоновых кислот и их производных на силикагеле представлет определенные трудности вследствие их сильной адсорбции на поверхности адсорбента. Введение в элюент небольшого количества полярной добавки (например, алифатической кислоты или спирта), создающей на поверхности силикагеля стабильный адсорбционный слой, позволяет осуществить элюирование преимущественно монокарбоновых кислот и их замещенных [1, 2]. Описанный метод динамического модифицирования адсорбента не позволяет, однако, хроматографировать поликарбоновые ароматические кислоты, содержащие две и более карбоксильные группы, а также их производные. Осуществить совместное хроматографирование поликарбоновых кислот и их ангидридов, имеющих высокую химическую активность и неустойчивых в водных растворах, удалось, изменив химию поверхности адсорбента способом статистического модифицирования [3].

Цель данной работы — изучение влияния природы и концентрации полярных добавок в элюент на удерживание поликарбоновых ароматических кислот и их ангидридов на модифицированной поверхности силикагеля.

Экспериментальная часть

Хроматографические определения проводили на жидкостном хроматографе «Цвет-304» с ультрафиолетовым детектором (λ=254 нм) и на микроколоночном хроматографе «Милихром» со спектрофотометрическим детектором (спектральный диапазон 190–360 нм). Стальные колонки длиной 64 и 100 мм и внутренним диаметром 2 и 4 мм заполняли суспензионным способом силикагелем «Силасорб 600» с удельной поверхностью 550–600 м²/г, диаметр частиц ~5 и 10 мкм. Модифицирование поверхности силикагеля проводили по методике, описанной в работе [3]. Оптимальная концентрация модифицирующего вещества (тримезиновой кислоты) установлена экспериментально и составляет 0,02% от массы адсорбента. Адсорбатами были ароматические кислоты (бензойная (I), салициловая (II), терефталевая (III), фталевая (IV), гемимеллитовая (V) и тримеллитовая (VI) и ангидриды (фталевый (VII), гемимеллитовый (VIII), тримеллитовый (IX); R=COOH):



В качестве основных компонентов элюента использовали осушенный *н*-гексан и изопропанол. Скорость элюента 0,6–0,7 и 0,03–0,05 см³/мин. Алифатические кислоты (уксусная, пропионовая, масляная) использовали как полярные добавки в элюент; четыреххлористый углерод – как несорбируемое вещество для определения мертвого объема (V_0) колонки. Проведены измерения удерживаемых объемов (V_R) всех исследуемых сорбатов, получены исправленные удерживаемые объемы ($V_R' = V_R - V_0$). Все измерения проведены при 20–22° С.

Обсуждение результатов

Ранее [3] было показано, что статическое модифицирование поверхности силикагеля тримезиновой кислотой в количестве 0,02% от массы адсорбента оказывается достаточным для изменения химии поверхности адсорбента и придания ей специфичности за счет свободных карбоксильных групп модификатора. Это позволило значительно уменьшить удерживаемые объемы двух- и трехосновных ароматических кислот по сравнению с немодифицированной поверхностью «Силасорба 600» и осуществить их хроматографирование методом нормально-фазовой жидкостной хроматографии. На подготовленном таким способом адсорбенте проведены исследования по выбору подвижной фазы для совместного хроматографирования моно-, ди- и трикарбоновых кислот и их производных. Установлено, что при использовании в качестве подвижной фазы смеси растворителей *н*-гексан : изопропанол (100 : 10) наблюдается увеличение асимметрии хроматографических пиков в ряду моно-, ди- и трикарбоновых кислот, коэффициенты асимметрии (K_{as}), рассчитанные на 0,1 высоты хроматографического пика, представлены в табл. 1. Адсорбционное модифицирование поверхности силикагеля тримезиновой кислотой не позволяет создать условия, для которых характерны линейные изотермы сорбции и, следовательно, симметричные хроматографические пики ди- и трикарбоновых ароматических кислот.

Таблица 1

Значения K_{as} хроматографических пиков ароматических кислот на модифицированной поверхности силикагеля

Сорбаты	1	2	3	4
Кислоты				
бензойная	1,2	1,0	1,2	1,2
салициловая	1,3	1,0	1,2	1,3
терефталевая	2,0	1,5	1,8	1,8
фталевая	2,5	2,0	2,2	2,2
гемимеллитовая	3,2	2,0	2,3	2,5
тримеллитовая	3,4	2,0	2,5	2,7
Ангидриды				
фталиевый	1,5	1,2	1,4	1,4
тримеллитовый	1,8	1,2	1,4	1,4
гемимеллитовый	1,9	1,3	1,6	1,6

Обозначения: 1 — исходный элюент (*н*-гексан : изопропанол=100 : 10); 2, 3 и 4 — с добавками 0,2% CH_3COOH, 3% C_2H_5COOH и 3% C_3H_7COOH соответственно.

Таблица 2

Значения V'_R, мл, бензойной (I), терефталевой (III), фталевой (IV) и тримеллитовой (VI) кислот при оптимальных концентрациях алифатических кислот

Добавка	I	III	IV	VI
–	1,25	1,83	3,91	4,75
0,3 об.% CH_3COOH	0,15	0,43	1,63	3,89
3,0 об.% C_2H_5COOH	0,13	0,32	2,68	4,29
3,0 об. C_3H_6COOH	0,30	1,3	2,70	4,22

Для улучшения симметрии пиков этих кислот состав элюента изменяли, вводя в него небольшие количества более полярных (чем изопропанол) веществ. Было изучено влияние добавок в элюент алифатических кислот — уксусной CH_3COOH, пропионовой CH_3CH_2COOH и масляной $CH_3CH_2CH_2COOH$ на удерживание ароматических поликарбоновых кислот на модифицированной поверхности «Силасорба 600».

На рис. 1 представлены зависимости V_R' для бензойной, салициливой, терефталевой, фталевой, гемимеллитовой, тримеллитовой кислот от концентрации добавок в элюент алифатических кислот.

Из рис. 1, *б* и *в* следует, что введение 1% пропионовой и масляной кислот снижает значение V_R' всех указаных адсорбатов. При дальнейшем увеличении концентрации полярной добавки удерживаемые объемы исследуемых кислот практически не изменяются. Добавки в элюент уксусной кислоты (рис. 1) до 0,2% более чем в 2 раза уменьшают величину V_R' бензойной, салициловой, фталевой и терефталевой кислот. Дальнейший рост концентрации полярной добавки не изменяет удерживаемых объемов сорбатов, а V_R' тримеллитовой кислоты при введении в элюент 0,3% уксусной кислоты уменьшается только в 1,3 раза. Данные, представленные на рис. 1 и в табл. 1, позволяют найти оптимальные концентрации полярных добавок, которые составляют для уксусной кислоты 0,3—0,5 об.%, а для пропионовой и масляной кислот 3—4 об.%.

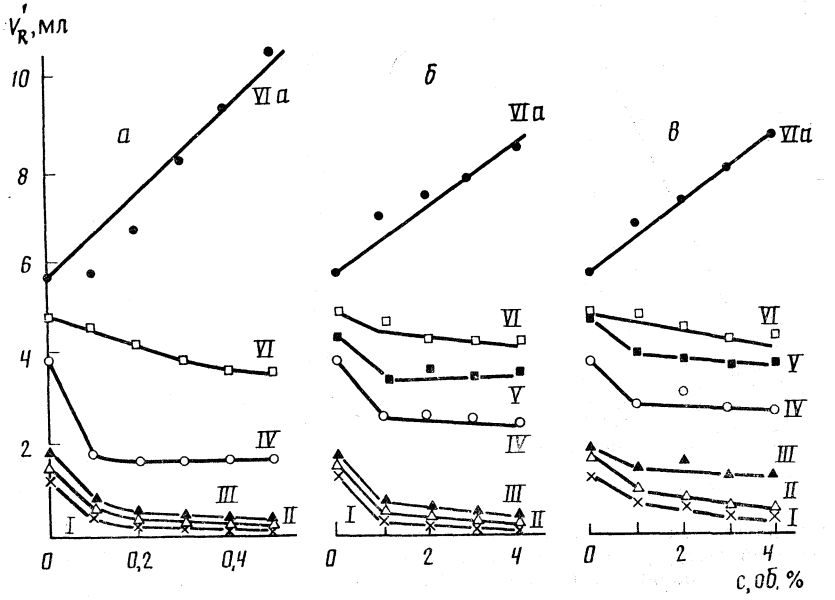


Рис. 1. Зависимости V_R' ароматических кислот от концентрации полярной добавки уксусной (*а*), пропионовой (*б*) и масляной (*в*) кислот

В табл. 2 приведены характеристики удерживания и селективность разделения моно-, ди- и трикарбоновых ароматических кислот при добавках оптимальных концентраций алифатических кислот. Для всех исследуемых кислот-добавок наблюдается последовательное увеличение удерживания ароматических кислот с ростом числа карбоксильных групп в молекуле, причем небольшая концентрация уксусной кислоты (0,3%) в элюенте оказывает примерно такое же действие на V_R' моно-, ди- и трикарбоновых кислот, как и добавки 3% масляной и пропионовой кислот. Введение полярных добавок в элюент изменяет селективность хроматографической системы при разделении поликарбоновых кислот. По сравнению с исходным элюентом модифицирование его алифатическими кислотами во всех случаях приводит к повышению селективности моно- и дикарбоновых кислот ($\alpha_1 = V_R'(\mathrm{III})/V_R'(\mathrm{I})$) и ди- и трикарбоновых кислот $\alpha_2 = V_R'(\mathrm{VI})/V_R'(\mathrm{III})$).

В табл. 1 представлены K_{as}, рассчитанные из хроматографических пиков ароматических кислот и их ангидридов при их элюировании на модифицированной поверхности «Силасорба 600» как исходным элюентом (смесь *н*-гексан и изопропанол), так и с полярными добавками алифатических кислот. Симметрия всех хроматографических пиков ароматических кислот улучшается при введении полярных добавок. Наибольшее понижение асимметрии хроматографических пиков трикарбоновых кислот наблюдается при использовании добавок уксусной кислоты, что позволяет увеличить пределы обнаружения.

Таким образом, использование низкомолекулярных алифатических кислот (уксусной, пропионовой, масляной) в качестве полярной добавки способствует уменьшению удерживания и асимметрии хроматографических пиков и увеличению селективности разделения указанных сорбатов.

Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в си-

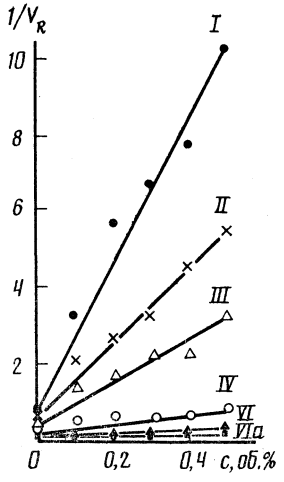


Рис. 2

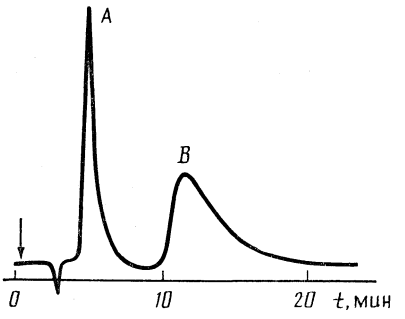


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости (1) для ароматических кислот: бензойной (I), салициловой (II), терефталевой (III), фталевой (IV), тримеллитовой (VI) – первый пик, VIa – второй. Элюент: *н*-гексан – изопропанол – уксусная кислота

Рис. 3. Хроматограмма тримеллитовой кислоты: *A* – первый пик, *B* – второй. Адсорбент – «Силасорб 600», модифицированный 0,02% тримезиновой кислоты, 5 мкм. Элюент: *н*-гексан – изопропанол – уксусная кислота; скорость элюента 50 мкл/мин, скорость ленты 180 мм/ч

стеме адсорбат – адсорбент – элюент использовали уравнение Скотта [1]

$$1/V_R' = A + Bc, \qquad (1)$$

где A и B – константы для каждого сорбата, V_R' – исправленный удерживаемый объем, c – концентрация полярной добавки в элюент. На рис. 2 показана зависимость $1/V_R'$ от концентрации уксусной кислоты в элюенте, из которой следует, что изменение природы адсорбата приводит к уменьшению тангенса угла наклона, т.е. к уменьшению коэффициента B. Коэффициент B, характеризующий конкурентную адсорбцию молекул адсорбата и полярной добавки на модифицированной поверхности силикагеля, показывает, во сколько раз сильней адсорбируются на ней молекулы полярной добавки по сравнению с молекулами ароматических кислот.

В табл. 3 приведены значения коэффициента B при добавках уксусной и пропионовой кислот, рассчитанные методом наименьших квадратов (коэффициент корреляции r_{xy}=0,96÷0,99). Из полученных значений следует, что уксусная кислота способна к более сильным взаимодействиям с сорбентом, чем остальные алифатические кислоты. Коэффициент A в соответствии с адсорбционной моделью Скотта, отражающий взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом, как и следовало ожидать, не показал заметных изменений при переходе от уксусной кислоты к пропионовой. Так, например, для терефталевой кислоты значение A_1 с добавкой уксусной кислоты равно 0,827, значение A_2 с добавкой пропионовой кислоты равно 0,768; для тримеллитовой кислоты A_1=0,206, A_2=0,206.

При хроматографировании тримеллитовой кислоты без полярной добавки (элюент *н*-гексан – изопропанол) наблюдаются два асимметричных хроматографических пика (рис. 3); второй пик по площади в ~1,5 раза

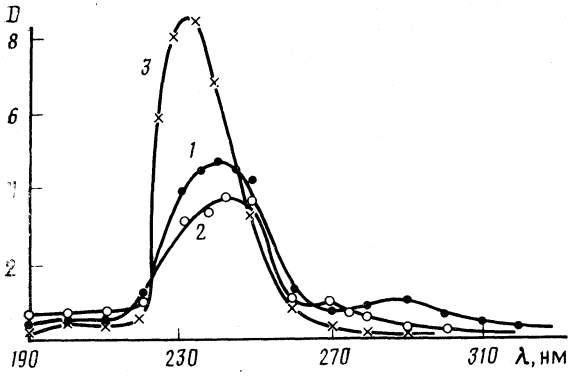


Рис. 4. Электронные спектры тримеллитовой кислоты (*1* – первый пик, *2* – второй) и ангидрида тримеллитовой кислоты (*3*) в элюенте *н*-гексан – изопропанол

больше первого. С введением 1% добавки масляной или пропионовой кислот наблюдается уменьшение площади второго пика и увеличение площади первого пика тримеллитовой кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации полярной добавки в элюент до 4% не смещает равновесия в сторону образования одного пика. Добавки в элюент 0,3% уксусной кислоты способствуют увеличению площади первого пика и уменьшению площади второго, причем значение $V_к'$ второго пика существенно увеличивается (рис. 1, 2). При увеличении добавки уксусной кислоты до 0,5% второй пик тримеллитовой кислоты практически исчезает.

Для выявления первого и второго пиков сняты электронные спектры фракций элюента двух хроматографических пиков при остановке потока элюента в точке *A* (первый пик) и в точке *B* (второй пик) с учетом спектра элюента *н*-гексан : изопропанол (100 : 10) (рис. 4). Максимумы поглощения в основном сосредоточены в области 240 и 246 нм, причем электронные спектры каждого пика имеют два максимума поглощения (первый пик – 240 и 287 нм; второй – 246 и 270 нм), что характерно для УФ-спектров ароматических карбоновых кислот. Первый максимум каждого пика выражен более четко, чем второй. Известно, что в инфракрасном спектре ароматические карбоновые кислоты имеют две полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями гидроксильной (в области 3500–2500 $см^{-1}$) и карбонильной (1700 $см^{-1}$) групп.

Таким образом, полученные спектры подтверждают кислотный характер обоих пиков. На рис. 4 представлен также спектр ангидрида тримел-

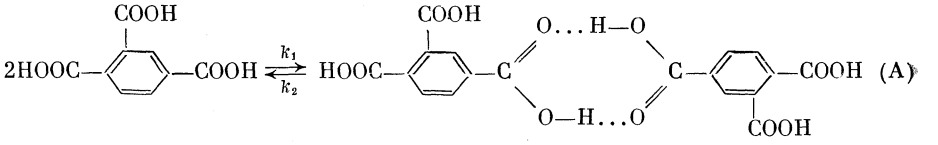
Таблица 3

Значения коэффициента *B* уравнения (1) для ароматических кислот

Кислоты	I	II
Бензойная	17,8	2,32
Салициловая	9,4	0,77
Терефталевая	3,5	0,72
Фталевая	1,26	0,006
Тримеллитовая	0,17	0,008

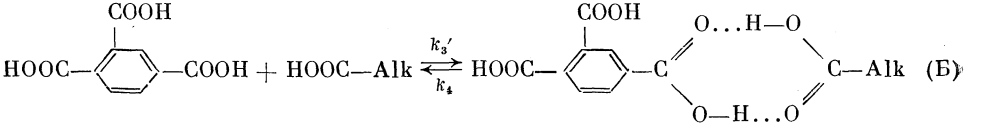
Примечание. Элюент I — *н*-гексанол — изопропанол — уксусная кислота (100; 10 : 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 по объему); II — *н*-гексан — изопропанол — пропионовая кислота (100 : 10 : 1; 2; 3; 4).

литовой кислоты, который имеет один четко выраженный максимум поглощения при 233 нм, характерный для ангидридных групп. Наличие на хроматограмме двух хроматографических пиков тримеллитовой кислоты, вероятно, связано с ее способностью образовывать ассоциаты за счет водородных связей, характерные для всех карбоксилсодержащих соединений [5]. Отсутствие второго хроматографического пика у других исследуемых сорбатов объясняется, видимо, тем, что фталевая и гемимеллитовая кислоты вследствие внутримолекулярных взаимодействий и стерических затруднений у последней не могут создать устойчивых димеров, а ассоциация двух молекул бензойной и терефталевой кислот уже под влиянием изопропанола смещается в сторону образования мономеров этих кислот. Тримеллитовая кислота способна образовывать димер по схеме:



(A)

На основании хроматографических данных можно полагать, что в неполярном гексане с добавкой изопропанола (100 : 10) $k_1 \geqslant k_2$ и в элюенте тримеллитовая кислота находится в значительной степени в виде димера. Мономерная форма кислоты в условиях нормально-фазовой хроматографии элюируется раньше в виде первого пика, а димер хроматографируется труднее и дает второй пик тримеллитовой кислоты. С добавкой в элюент полярных алифатических кислот вследствие их сильной сольватирующей способности будут образовываться преимущественно асимметричные ассоциаты тримеллитовой ароматической кислоты и молекул алифатической кислоты-добавки [6, 7]. В результате этого равновесие по схеме (А) начинает смещаться в сторону образования мономера ($k_2 > k_1$). При этом взаимодействие с алифатической кислотой возможно пойдет по схеме:



(Б)

Приведенные экспериментальные данные показали различное влияние алифатических кислот, используемых в качестве полярной добавки на сольватацию молекул сорбата. Оказалось, что одинаковые концентрации алифатических кислот способны по-разному воздействовать на равновесие системы (схема А). При добавлении 0,2% уксусной кислоты в элюент площадь второго хроматографического пика тримеллитовой кислоты начинает уменьшаться, в то время как добавки 2% пропионовой и масляной кислот не изменяют соотношение площадей первого и второго пиков тримеллитовой кислоты по сравнению с исходным элюентом (*н*-гексан — изопропанол). Увеличение концентрации пропионовой и масляной кислот в элюенте до 4% приводит к изменению соотношения площадей пиков тримеллитовой кислоты в сторону увеличения площади первого пика. Большая селективность уксусной кислоты по сравнению с пропионовой и масляной кислотами, возможно, связана с различиями в их дипольных моментах (1,04; 0,88 и 0,93 соответственно [8]). С увеличением алифатического радикала возрастают стерические препятствия, что затрудняет образование сольватных оболочек вокруг молекулы сорбата.

Список литературы

1. *Scott R. P. W., Kucera P.* // J. Chromatogr. 1979. V. 171. № 1. P. 37.
2. *Сычев С. Н., Алсенова Н. С., Криволапов С. С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 85. С. 1996.
3. *Гусева Л. И., Пастушенко В. Г., Никитин Ю. С., Шриволапов С. С.* // Там же. 1988. Т. 62. С. 2423.
4. *Беллами Л.* ИК-спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. *Пиментел Д., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.
6. *Вулах Е. Л., Немлева С. А., Иванова В. М. и др.* // Журн. огран. химии. 1983. Т. 19. № 9. С. 1898.
7. *Вулах Е. Л., Немлева С. А., Иванова В. М. и др.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 333.
8. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971.

Поступила в редакцию
12.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 543.544

© 1991 г.

Джумаев А. Р., Березкин В. Г.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАРБОВАКСЕ 20М

Показано, что в газожидкотвердофазной хроматографии для определения термодинамических величин теплот и энтропий хроматографируемых соединений необходимо использовать в качестве исходных «чистые» хроматографические величины, которые определяются только характеристическими величинами распределения и не зависят от адсорбционных явлений.

Газовая хроматография является наиболее простым, экспрессным и эффективным методом анализа органических соединений и определения термодинамических величин, характеризующих взаимодействие неподвижной жидкой фазы (НЖФ) и хроматографируемых соединений [1—3].

Согласно аддитивной абсорбционно-адсорбционной теории, удерживание соединений существенно зависит от природы поверхности носителя (внутренняя поверхность капилляра) и содержания (или толщины пленки d_f) НЖФ в колонке, что влияет на воспроизводимость результатов при идентификации соединений и физико-химических расчетах [4, 5]. Так, например, ранее [6] при изучении влияния содержания полярной НЖФ (полиэтиленгликольадипат, карбовакс 20М, динитросебацинат, β,β-тиодипропионитрил) в насадочной колонке на удерживание соединений было показано, что вклад адсорбции влияет на определение коэффициента активности *н*-алкановых углеводородов.

Влияние природы модифицированной поверхности стеклянных капиллярных колонок (СКК) на определение дифференциальной мольной свободной энергии растворения соединений в ПЭГ-40М и определение теплоты растворения на насадочных и капиллярных колонках с неполярными фазами Апиезон К и SF-30 соответственно было изучено в ряде работ [7—9]. Однако следует отметить, что для случая открытых капиллярных колонок известно только несколько работ, в которых учитывались бы адсорбционные явления при исследовании термодинамических величин для распределения в системе газ — жидкость. Хотя именно использование капиллярной хроматографии представляет наибольший интерес для проведения измерений подобного типа.

Цель данной работы — исследование влияния адсорбционных явлений в СКК, модифицированных слоем углерода, с карбоваксом 20М, на определение теплот растворения хроматографируемых органических соединений различной природы.

Экспериментальная часть

Измерение характеристик удерживания проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (5-я модель), модифицированного для работы со стеклянными капиллярными колонками 25 м×0,25 мм при использовании делителя потока 1 : 200. Температура термостата составляла 110, 130, 150, 170° С, ее поддерживали с точностью 0,1° С. Шкала чувствительности пламенно-ионизационного детектора (ПИД) – $2 \cdot 10^{-11}$ А, газ-носитель – гелий, 30 см/с. Время выхода вещества фиксировали с точностью 0,01 с. В колонку вводили метан и исследуемые вещества с дозировкой каждого компонента на уровне нанограмма.

Стеклянные капиллярные колонки были вытянуты из трубок боросиликатного стекла марки «Пирекс» на установке, сконструированной в СКБ ИОХ АН СССР [10]. Внутреннюю поверхность капилляров модифицировали слоем углерода по модифицированной методике, описанной в литературе [11], где слой углерода наносили в процессе вытягивания капилляра при использовании в качестве углеродобразующего агента метилиодида. После модифицирования капилляры промывали метанолом и затем сушили в потоке гелия при 280° С в течение 1 ч. Пленку неподвижной жидкой фазы карбовакса 20 М наносили динамическим методом высокого давления [12] из растворов с концентрацией 1–9% в метаноле.

Для исследования применяли гомологи соединений различных классов: *н*-алканы (C_{12}–C_{18}), метиловые эфиры *н*-кислот (M_8–M_{12}), *н*-спирты (C_7–C_{10}).

Обсуждение результатов

Для определения влияния вклада адсорбции на теплоты растворения проводили измерения коэффициента емкости k (пропорционален коэффициенту распределения K_i) соединений при различных температурах на СКК с различным содержанием НЖФ, мерой которой являлся коэффициент емкости стандарта $k_{ст}$ (*н*-гексанол при 110° С), удерживание которого обусловлено в основном растворением. Для расчета эффективных теплот растворения (без учета адсорбции) было использовано следующее уравнение [9, 13]:

$$\lg K_{эф,i} = -\Delta H_{эф,i}/2{,}3RT + \Delta S_{эф,i}/2{,}3R, \qquad (1)$$

где $K_{эф,i}$ – эффективный коэффициент распределения соединения i, $\Delta H_{эф,i}$ – эффективная теплота его растворения в НЖФ, R=1,987·$\cdot 10^{-3}$ ккал/моль·К, T – абсолютная температура, $\Delta S_{эф,i}$ – эффективная энтропийная константа.

В табл. 1 приведены результаты сопоставления величин $\Delta H_{эф,i}$ на колонках с различным содержанием НЖФ. Из результатов следует, что с увеличением содержания НЖФ (или значения $k_{ст}$) в колонке теплоты растворение *н*-алканов уменьшаются в среднем на 1,5 ккал/моль. Изменение $\Delta H_{эф,i}$ *н*-алканов, способных только к неспецифическому взаимодействию, объясняется, по-видимому, их низким сродством к полярной фазе карбоваксу 20М, а, следовательно, повышенной адсорбцией на межфазной границе НЖФ – газ и НЖФ – углерод. Полученные результаты согласуются с литературными данными [14], где отмечалось уменьшение значений $\Delta H_{эф,i}$ для октадекана на колонках с графитированной термической сажей (ГТС), покрытых разными слоями ПЭГ-20М. Для *н*-спиртов постоянство величины $\Delta H_{эф,i}$ при изменении содержания НЖФ объясняется высокой энергией специфического взаимодействия ОН-группы с эфирной группой карбовакс 20М и сравнительно низкой их адсорбцией на межфазной границе НЖФ – модифицированная слоем углерода поверхность стекла. Для метиловых эфиров *н*-кислот, характеризующихся средней селективностью к НЖФ по сравнению с *н*-алканами и *н*-спиртами, изменение значения $\Delta H_{эф,i}$ составляет в среднем 0,5 ккал/моль. Следует отметить, что $\Delta S_{эф,i}$ увеличивается в гомологическом ряду при возрастании числа угле-

Таблица 1

Эффективные значения теплот $\Delta H_{эф,\,i}$, кДж/моль (I) и энтропий $\Delta S_{эф,\,i}$, Дж/моль·К (II) растворения соединений на СКК с различным содержанием карбовакса 20 М

Соединение	$k_{ст} = 0{,}21$		$k_{ст} = 0{,}60$		$k_{ст} = 1{,}00$		$k_{ст} = 1{,}18$	
	I	II	I	II	I	II	I	II
н-Нонанол	12,5	32,2	12,3	29,8	12,4	29,1	12,4	28,8
н-Деканол	13,3	33,3	13,1	30,7	13,4	30,5	13,1	29,6
Метилпеларгонат	11,1	30,2	10,9	27,8	11,1	27,4	10,6	25,8
Метилдеканат	11,8	32,4	11,6	29,9	11,6	29,2	11,4	27,7
Метиллаурат	13,4	33,1	13,3	30,8	13,5	30,2	12,9	28,5
н-Додекан	9,4	29,9	9,2	26,2	9,1	25,2	7,9	21,8
н-Тридекан	11,2	30,8	10,7	28,1	10,7	27,3	9,5	23,7
н-Гексадекан	13,1	33,5	12,5	30,4	12,2	29,6	10,9	27,5
н-Октадекан	15,0	36,1	15,0	34,8	14,0	31,6	12,6	27,5

родных атомов в молекуле и уменьшается как для полярных, так и неполярных соединений с увеличением содержания НЖФ в колонке.

Таким образом, из результатов исследований следует, что наблюдаемые изменения $\Delta H_{эф,i}$ от содержания НЖФ свидетельствуют о существенном вкладе адсорбционных явлений в удерживание соединений. Поэтому для получения корректных результатов необходимо использовать методы, позволяющие получать величины удерживания, обусловленные только абсорбцией. Эти «чистые» величины и необходимо использовать в термодинамических расчетах [4]. С этой целью на колонках с различным содержанием НЖФ в интервале 110—170° С определяли относительные величины удерживания (стандарт — *н*-гексанол) и согласно следующему уравнению [4, 5] рассчитывали инвариантные величины удерживания, значение которых, как известно, обусловлено только растворением (распределением):

$$V_{p,i} = \frac{K_i}{K_{ст}} + \frac{K_i}{K_{ст}}(a_i - a_{ст})\frac{1}{K_{ст}} = V_{p,i0} + A_k\frac{1}{K_{ст}}, \qquad (2)$$

где $V_{p,i}$ — относительные величины удерживания i-соединения, K_i, $K_{ст}$ — константы распределения между НЖФ и газовой фазой для i-соединения и стандарта соответственно, a_i и $a_{ст}$ — адсорбционные коэффициенты, A_k — общий коэффициент адсорбции, $V_{p,i0}$ — инвариантные относительные величины удерживания, $k_{ст}$ — коэффициент емкости соединения, принятого за стандарт, адсорбцией которого в данной хроматографической системе можно пренебречь.

Результаты проведенных исследований показали, что инвариантные величины удерживания и адсорбционные коэффициенты экспоненциально уменьшаются с повышением температуры, что позволило определить истинные теплоты растворения и энтропийные константы [15]

$$\lg V_{p,i0} = -\frac{\Delta(\Delta H)_{0i}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta(\Delta S)_{0i}}{2{,}3R}, \qquad (3)$$

где $\Delta(-\Delta H)_{0i} = \Delta H_i - \Delta H_{ст}$ и $\Delta(\Delta S)_{0i} = \Delta S - \Delta S_{ст}$ — разность истинных теплот и энтропий растворения i-соединения и стандарта соответственно.

Таблица 2

Истинные теплоты растворения (ΔH_i, кДж/моль (I)) и энтропийные константы (ΔS_i, Дж/моль·К (II)) на СКК с карбоваксом 20 М

Соединение	I	II	Соединение	I	II
н-Деканол	13,3	30,0	*н*-Додекан	7,8	22,5
Метилпеларгонат M_9	10,8	25,6	*н*-Тетрадекан	9,4	23,7
Метилдеканат M_{10}	11,5	26,9	*н*-Гексадекан	10,7	26,0
Метиллаурат M_{12}	12,9	28,6	*н*-Октадекан	12,1	26,6

Отметим, что изменение величины $\Delta H_{эф,i}$ в зависимости от содержания НЖФ для стандарта (*н*-гексанола) составляло 0,2 ккал/моль (или 0,8 кДж/моль), что вполне сравнимо с ошибкой определения 0,1 ккал/моль. Поэтому можно с уверенностью считать, что теплота адсорбции для стандарта существенно ниже теплоты растворения и ею можно пренебречь при расчетах по уравнению (3).

В табл. 2 приведены истинные значения теплот растворения и энтропийных констант. При сопоставлении результатов табл. 1 и 2 следует отметить, что уменьшение $\Delta H_{эф,i}$ для *н*-алканов при увеличении содержания НЖФ ограничено значениями истинных теплот растворения ΔH_{i0}. Для энтропийных констант $\Delta S_{эф,i}$ аналогичное ограничение наблюдается как для неполярных, так и полярных соединений.

Таким образом, величины ΔH_{i0} и ΔS_{0i} являются константами, не зависящими от адсорбции на границах НЖФ и именно их следует применять для термодинамических расчетов.

Список литературы

1. *Clement R. E., Onuska F. I., Eiceman G. A., Hill H. H.* // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 279R.
2. *Conder J. R., Young C. L.* Physico-Chemical Measurement by Gas Chromatography. Chichester: John Wiley and Sons, 1978. P. 619.
3. *Kobayski R., Kragas T.* // J. Chromatogr. Sci. 1985. V. 23. P. 11.
4. *Березкин В. Г.* Газожидкотвердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
5. *Berezkin V. G.* // J. Chromatogr. 1978. V. 159. P. 359.
6. *Денисенко А. Н., Сидоров Р. И., Резников С. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1226.
7. *Golovnya R. V., Samusenko A. L.* // J. Chromatogr. 1981. V. 217. P. 183.
8. *Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фатеева В. М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 1. С. 19.
9. *Berezkin V. G., Korolev A. A.* // Chromatographia. 1986. V. 21. № 1. P. 16.
10. *Ilkova E. L., Mistrjukov E. A.* // Ibid. 1971. V. 4. P. 77.
11. *Grob K.* // Helv. Chim. Acta. 1965. B. 48. № 147. S. 1362.
12. *Berezkin V. G., Korolev A. A.* // J. Chromatogr. 1988. V. 440. P. 323.
13. *Nogare S. D., Juvet R. S.* Gas-Liquid Chromatography. N. Y.: Interscience Publishers, 1962.
14. *Goretti G., Libetri A., Pili G.* // J. HRC/CC. 1978. V. 1. № 9. P. 143.
15. *Гавричев В. С., Березкин В. Г.* Газохроматографическое изучение термодинамических характеристик адсорбции углеводородов на органоглинах в интервале температур 60–150° С. М.; 1974. 31 с.– Деп. в ВИНИТИ, № 2595-74.

Академия наук СССР
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Москва

Поступила в редакцию
2.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.323.4

© 1991 г.

Станиславский О. Б., Давыдова О. В., Кузнецов И. А.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ тРНК: СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ МАНИНГА

Из зависимостей эквивалентной электропроводности бессолевого раствора Na^+-тРНК от концентрации по формуле Манинга для подвижности жесткого цилиндрического полиона рассчитаны параметры плотности заряда (ξ) тРНК при концентрациях $c_P = 1 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-3}$ М для нескольких температур в интервале 25–47° С. Показано, что электропроводность термически денатурированной (47° С) тРНК в исследуемом интервале концентраций описывается формулой Манинга с постоянным значением $\xi = 1{,}4$. Установлено что при более низких температурах характер зависимости ξ от концентрации позволяет зафиксировать процесс плавления разбавлением; при минимальной концентрации величина ξ в исследованном интервале температур стремится к значению 1,2, не зависящему от температуры. Обсуждено применение формулы Манинга для электропроводности разбавленных бессолевых растворов.

Экспериментальные данные по электропроводности Li^+-, Na^+-, K^+-, NH_4^+- и Rb^+-солей суммарной тРНК из E. coli в отсутствие низкомолекулярного электролита описаны нами ранее [1] на основе общепринятого эмпирического уравнения

$$\Lambda = f(\lambda_c^0 + \lambda_P), \qquad (1)$$

где Λ — эквивалентная электропроводность полиэлектролита; f — параметр электропроводности, описывающий взаимодействие полиона с противоионами; λ_c^0 — предельная электропроводность противоиона, λ_P — эквивалентная электропроводность полиона. Предполагая, что f и λ_P не зависят от природы противоиона, зависимость Λ от λ_c^0 обрабатывали по линейному методу наименьших квадратов, в результате чего были определены зависимости f и λ_p от концентрации тРНК в бессолевом растворе. По формуле теории Манинга

$$f = 0{,}866 |z_c|^{-1} \xi^{-1}, \qquad (2)$$

где $|z_c|$ — валентность противоиона, была рассчитана зависимость параметра плотности заряда ξ от концентрации. Показано, что для высоких концентраций тРНК по нуклеиновому фосфору ($c_P = 4 \cdot 10^{-3}$ М) рассчитанный по формуле (2) параметр ξ согласуется с конформацией частично спирализованной шпильки, предложенной в [2]. В настоящей работе

обсуждается применение к электропроводности тРНК формулы, выведенной Манингом для подвижности жестких цилиндрических полиионов, а также использование кондуктометрических данных для обнаружения конформационных переходов в заряженных макромолекулах.

Экспериментальная часть

Суммарную транспортную РНК из E. coli производства НПО «Биолар» (Олайне) растворяли в деионизованной воде, раствор пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в Na^+-форме для получения чистой Na^+-соли тРНК. Концентрацию полученного раствора определяли по оптическому поглощению щелочного гидролизата, как описано ранее [1].

Сопротивление растворов измеряли на прецизионном кондуктометре фирмы «LKB» с точностью ±0,25% при частоте переменного тока 2 кГц. Использовали термостатированную проточную ячейку с постоянной, равной 0,052 $см^{-1}$. При расчете эквивалентной электропроводности тРНК из удельной электропроводности раствора $\varkappa$ вычитали удельную электропроводность растворителя, полученную экстраполяцией зависимости $\varkappa$ от c_P на $c_P=0$. Расчеты проводили на ПЭВМ «Ириша», программируемой на языке «BASIC».

Обсуждение результатов

Согласно Манингу [3], подвижность стержнеобразного полиона (моделируемого свободнопротекаемым клубком из стержнеобразных сегментов) выражается следующей формулой:

$$\lambda_P = \frac{0{,}0931A\,|z_c|^{-1}|\ln \varkappa a|}{1+0{,}0144A\,(|z_c|\lambda_c^0)^{-1}|\ln \varkappa a|}, \qquad (3)$$

где $A=\varepsilon kT/(3\pi\eta e)$, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, η — вязкость растворителя, e — элементарный заряд, $\varkappa$ — параметр экранирования Дебая, a — радиус цилиндрического полиона. Числовые коэффициенты в формуле (3) отличаются от коэффициентов аналогичной формулы работы [3], поскольку для представления физических величин нами используется система СИ. При этом для эквивалентной электропроводности и концентрации используются традиционные единицы $см^2$/Ом·моль и моль/л соответственно.

Следует отметить, что радиус a в теории Манинга — величина неопределенная, поскольку реальный полиион с дискретными зарядами и окружающей сферой территориально связанных противоионов моделируется цилиндром с равномерно заряженной поверхностью. Для двухцепочечных полинуклеотидов Манинг принимает a=10 Å, для одноцепочечных — 5 Å [4]. Для частично спирализованной молекулы a — некая усредненная величина. Так как ее изменение не оказывает сильного влияния на результаты расчетов, то для всех случаев мы принимали a=10 Å. Учитывая, что в бессолевом растворе полиэлектролита, согласно теории Манинга, параметр $\varkappa$ определяется концентрацией и параметром ξ:

$$\varkappa = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}\, 100 N_A \xi^{-1} c_P\right)^{1/2}, \qquad (4)$$

где N_A — число Авагадро, и подставляя это выражение в формулу (3),

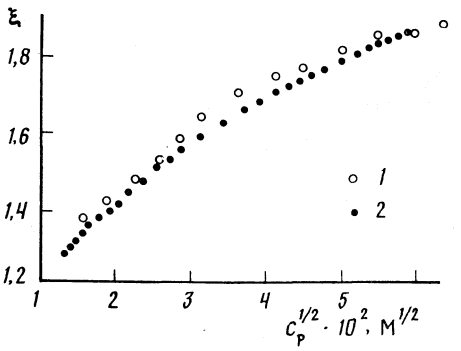


Рис. 1

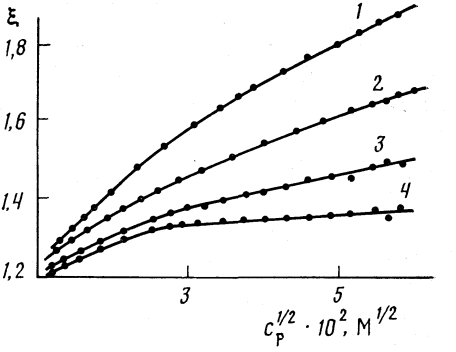


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра ξ от концентрации бессолевого раствора тРНК: *1* – расчет по формулам (1) и (2) с использованием данных по зависимости электропроводности от концентрации тРНК для пяти противоионов, *2* – расчет по формуле (6) методом итераций для Na^+-тРНК

Рис. 2. Зависимости параметра ξ от концентрации Na^+-тРНК, рассчитанные по формуле (6) методом итераций для разных температур: *1* – 25, *2* – 30, *3* – 37, *4* – 47° С

а затем (3) и (2) в (1), получим общую формулу теории Манинга для электропроводности бессолевого раствора полиэлектролита:

$$\Lambda = 0{,}866 |z_c|^{-1} \xi^{-1} \left(\lambda_c^0 + \frac{0{,}0931 A |z_c|^{-1} |^1/_2 \ln (B \xi^{-1} c_p) + \ln a|}{1 + 0{,}0144 A (|z_c| \lambda_c^0)^{-1} |^1/_2 \ln (B \xi^{-1} c_p) + \ln a|} \right), \quad (5)$$

где коэффициент B зависит от температуры и свойств растворителя. Видно, что уравнение (5) позволяет получить зависимость ξ от концентрации, имея одну единственную зависимость Λ от c_p, в то время как для расчета ξ по уравнению (1) требуется некоторый набор зависимостей для ряда катионов (минимум для двух). Уравнение (5) решали относительно ξ методом итераций, задавая $\xi_0 = |z_c|^{-1}$ и вычисляя

$$\xi_i = 0{,}866 \Lambda^{-1} |z_c|^{-1} \left(\lambda_c^0 + \frac{0{,}0931 A |z_c|^{-1} |^1/_2 \ln (B \xi_{i-1}^{-1} c_p) + \ln a|}{1 + 0{,}0144 A (|z_c| \lambda_c^0)^{-1} |^1/_2 \ln (B \xi_{i-1}^{-1} c_p) + \ln a|} \right) \quad (6)$$

до тех пор, пока $|\xi_i - \xi_i - 1|$ не станет меньше 10^{-5}.

На рис. 1 приведена зависимость ξ от c_p, полученная в [1] и рассчитанная из зависимости Λ от c_p для Na^+-тРНК при 25° С. Прекрасное совпадение этих двух расчетов свидетельствует о том, что во всем исследованном интервале концентраций полиион тРНК хорошо описывается моделью жесткого цилиндра. Заметим, что полученный результат не может быть автоматически интерпретирован в пользу справедливости выводов теории конденсации в применении к разбавленным бессолевым растворам полиэлектролитов. Для подобных систем вывод Манинга о том, что степень диссоциации полиэлектролита равна

$$\alpha = |z_c|^{-1} \xi^{-1}, \quad (7)$$

а доля $1 - \alpha$ противоионов сосредоточена вокруг полиона на расстоянии порядка его радиуса, сделанный для случая избытка низкомолекулярной соли [5, 6], является спорным. Как показывает теория полиэлектролитов, основанная на уравнении Пуассона – Больцмана [7–9], радиус области,

включающей в себя противоионы, которые должны быть связаны по теории Манинга, возрастает с уменьшением общей концентрации противоионов, и при $c_P=5\cdot10^{-4}$ М и $\xi=1{,}5$ равен 40 Å в соответствии с формулой (25) работы [9]. В то же время концентрация противоионов быстро возрастает с уменьшением расстояния от поверхности полиона и существует область расстояний, внутри которой распределение противоионов не зависит от концентрации бессолевого раствора, и в непосредственной близости от поверхности полиона концентрация противоионов составляет 0,4 М при $\xi=2$ и 2,4 М при $\xi=5$ (25° С, $a=10$ Å, формула (19) работы [9]).

Поэтому, хотя теория, основанная на уравнении Пуассона — Больцмана, и предполагает непрерывное распределение противоионов, модель Манинга, в которой противоионы разделяются на две популяции — свободные и связанные, движущиеся при наложении электрического поля в направлении движения полиона и с такой же скоростью, что и полиион, сохраняет свою привлекательность и для разбавленных бессолевых растворов. Доля связанных противоионов при этом может быть и меньше, чем $1-\alpha$, где α выражена формулой (7) [10]. Формулы (2) и (4) выведены Манингом исходя из модели двух состояний и содержат параметр ξ именно как меру степени диссоциации при условии справедливости формулы (7). Поэтому, поскольку для получения значений ξ на рис. 1 использовались только формулы (2) и (4), совпадение зависимостей в нашем случае свидетельствует о справедливости модели двух состояний и модели жесткого цилиндра, а вопрос о том, что отражает уменьшение рассчитанного параметра ξ при разбавлении тРНК — реальное изменение структуры или недостаток формулы (7), когда увеличение α приводит к кажущемуся уменьшению ξ, требует привлечения дополнительных экспериментальных данных.

Ранее нами показано, что разбавление бессолевого раствора Na^+-тРНК приводит к увеличению коэффициента молярного поглощения при $\lambda=260$ нм, свидетельствующему о разрушении упорядоченной структуры оснований тРНК (денатурация разбавлением) [11]. Поэтому можно заключить, что уменьшение ξ на рис. 1 отражает реальное изменение структуры. Этот же вывод можно сделать из анализа рис. 2, где показаны результаты расчета зависимостей ξ от концентрации методом итераций для различных температур. Видно, что при повышении температуры значение ξ для максимальной концентрации уменьшается от 1,9 до 1,4, причем по мере уменьшения концентрации различия параметров ξ для разных температур уменьшаются и при $c_P=2\cdot10^{-4}$ М расчет по теории Манинга для интервала 25—47° С дает значение $\xi=1{,}2\div1{,}3$.

Заметим, что если при 25° С параметр ξ монотонно уменьшается при разбавлении, что отражает процесс плавления двухспиральных участков, то при 47° С, когда тРНК находится уже в расплавленном состоянии, на зависимости ξ от концентрации наблюдается горизонтальный участок. О том, что процесс плавления тРНК при 47° С завершен, свидетельствует кондуктометрическая кривая плавления, изображенная на рис. 3. Как показано в [12], наклоны линейных участков, из которых состоит кривая плавления, построенная в координатах Аррениуса ($\ln\varkappa - 1/T$, где $\varkappa$ — удельная электропроводность), позволяют судить о протекании процессов денатурации. Так, при температурах ниже и выше интервала перехода спираль — клубок энергия активации электропроводности составляет 16,4±1,1 кДж/моль, что совпадает со значением энергии активации электропроводности для низкомолекулярных электролитов. В нашем случае на кривой плавления обнаруживается один излом, а не два, как в случае

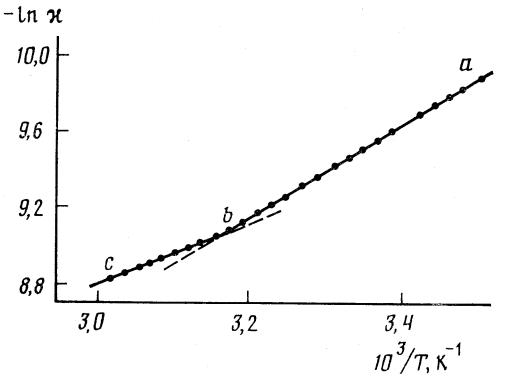


Рис. 3. Кондуктометрическая кривая плавления бессолевого раствора Na^+-тРНК, $c_P=1{,}4\cdot 10^{-3}$ М

ДНК. При этом $E_a=-R(d\ln\varkappa/d(1/T))$ равна 20,6±0,3 кДж/моль для участка *ab* (15–40° С) и 14,1±0,2 кДж/моль для участка *bc* (>40° С). Такой вид кривой плавления на рис. 3 свидетельствует о том, что интервал плавления для тРНК в бессолевом растворе очень широк и плавление начинается уже с самых низких температур ($t<10°$ С).

Возвращаясь к рис. 2, заметим, что горизонтальный участок наблюдается при концентрациях $1\cdot10^{-3}$–$4\cdot10^{-3}$ М, а при более низких концентрациях параметр ξ уменьшается. Наличие горизонтального участка полностью согласуется с предсказанием теории Манинга, иными словами, в этом интервале концентраций электропроводность тРНК описывается формулой Манинга (5) с постоянным параметром ξ=1,4. Это соответствует среднему расстоянию между соседними фосфатными группами вдоль оси полинома *b*=5,3 Å. Данное значение находится между значениями *b* одиночной спирали (3,0 Å) и полностью вытянутой цепи (7,0 Å). Возможно, в одноцепочечной тРНК имеются области, сохраняющие ближний порядок в расположении мономерных звеньев, что приводит к уменьшению *b*.

Несмотря на то, что теория Манинга подвергается подчас справедливой критике [13], экспериментальные значения *f* и электропроводности часто хорошо совпадают с рассчитанными по формулам (2) и (5) [14–18]. Сопоставление результатов измерений электропроводности с данными других методов позволяет более четко определить пределы применимости формул Манинга к электропроводности полиэлектролитов, что способствует дальнейшему развитию теории полиэлектролитов. В то же время, пользуясь этими формулами, можно получить важную информацию о структуре полиэлектролитов в растворах. Так, в работе [19] с помощью параметров ξ, рассчитанных из значений электропроводности, было сделано заключение, что полисахарид ксантан находится в растворе в конформации одиночной спирали, переходящей при нагревании в статистический клубок. В случае тРНК зависимости электропроводности от концентрации при разных температурах позволяют достоверно обнаружить область концентраций, в которой происходит конформационный переход и сделать выводы относительно структуры переходящих друг в друга форм.

Список литературы

1. *Кузнецов И. А., Станиславский О. Б., Кудрявцева И. С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2029.
2. *Cole P. E., Yang S. K., Crothers D. M.* // Biochemistry. 1972. V. 11. № 23. P. 4358.
3. *Manning G. S.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 3. P. 262.

4. *Manning G. S.* // Q. Rev. Biophys. 1978. V. 11. N 2. P. 179.
5. *Manning G. S.* // Biophys. Chem. 1978. V. 9. № 1. P. 65.
6. *Manning G. S.* // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. № 12. P. 443.
7. *Gueron M., Weisbuch G.* // Biopolymers. 1980. V. 19. № 2. P. 353.
8. *Le Bret M., Zimm B. H.* // Ibid. 1984. V. 23. № 2. P. 287.
9. *Einevoll G., Hemmer P. C.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 474.
10. *Stigter D.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 14. P. 1603.
11. *Кузнецов И. А., Станиславский О. Б.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1105.
12. *Кузнецов И. А., Аполонник Н. В., Шкловер И. С.* // Биополимеры и клетка. 1987. Т. 3. № 2. С. 72.
13. *Gueron M.* // Lect. Notes Phys. 1982. V. 172. P. 212.
14. *Manning G. S.* // Biopolymers. 1970. V. 9. № 12. P. 1543.
15. *Tuffile F. M., Ander P.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 789.
16. *Kwak J. C. T., Hayes R. C.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 3. P. 265.
17. *Lubas W., Ander P.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 318.
18. *Ander P., Lubas W.* // Ibid. 1981. V. 14. № 4. P. 1058.
19. *Jones S. A., Goodall D. M., Cutler A. N., Norton I. T.* // Eur. Biophys. J. 1987. V. 15. № 1. P. 185.

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

Поступила в редакцию
21.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 533.16

© 1991 г.

Абдулагатов И. М., Расулов С. М., Абдурахманов И. М.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *н*-ПЕНТАНА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

Получены новые экспериментальные данные о вязкости *н*-пентана вблизи критической точки. Определены значения критического индекса и критической амплитуды степенной зависимости вязкости от температуры на критической изохоре. Рассчитаны значения масштабной функции вязкости. Проверены основные положения динамической масштабной теории критических явлений. С использованием $p-\rho-T$-данных для *н*-пентана и уравнения состояния вблизи критической точки по вязкости рассчитаны значения критических аномалий теплопроводности.

Как известно [1—4], при приближении к критической точке флуктуации параметров порядка ($\Delta\rho\sim\rho-\rho_к$, $\Delta x\sim x-x_к$) чистых веществ и смесей становятся большими и приводят к расходимости многих термодинамических свойств (C_V, C_p, K_T, α_T, α_p и т. д.). Флуктуации влияют и на динамические процессы — вызывают их критическое замедление, т. е. скорость релаксации крупномасштабных флуктуаций стремится к нулю. Это приводит к аномальному поведению различных транспортных свойств (теплопроводность, вязкость и т. д.).

В отличие от теплопроводности и других термодинамических величин критическая аномалия вязкости менее ярко выражена и ограничена узкой областью в окрестности критической точки. Если критическая аномалия C_p, K_T, λ наблюдается при температурах, отличающихся на $\sim$20—25% от критической ($T_к$), то для вязкости (η) — на $\leqslant$1%. Это значительно затрудняет экспериментальное наблюдение критического поведения вязкости. Существующие в настоящее время многочисленные экспериментальные измерения вязкости [5—13] вблизи критической точки не дают однозначного ответа на вопрос о расходимости η вблизи критической точки. Динамическая теория критических явлений предсказывает расходимость вязкости вблизи критической точки в виде степенной зависимости

$$\Delta\eta^{\text{син}}=A_\eta t^{-\psi}, \qquad (1)$$

где A_η — критическая амплитуда, ψ — критический индекс, который, согласно различным теоретическим моделям [14—17], меняется в пределах от 0,034 до 0,064.

Настоящая работа посвящена детальному измерению динамической вязкости *н*-пентана вблизи критической точки и исследованию ее крити-

Рис. 1. Зависимости вязкости *н*-пентана от плотности на близкритических изотермах при 470,5 (*1*), 471,25 (*2*) и 493 К

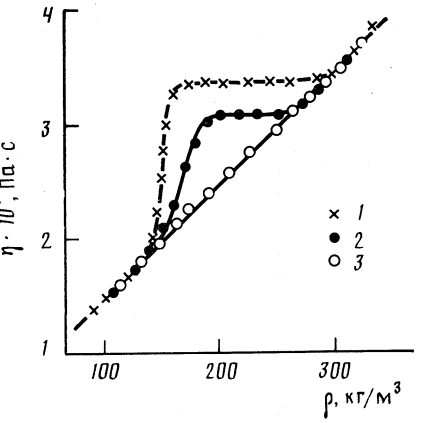


Рис. 1

Рис. 2. Динамическая масштабная функция вязкости *н*-пентана; ρ: *1* – 207,3; *2* – 220,6; *3* – 231,6; *4* – 233,2; *5* – 243,0; *6* – 243,9; *7* – 262,7 кг/м³

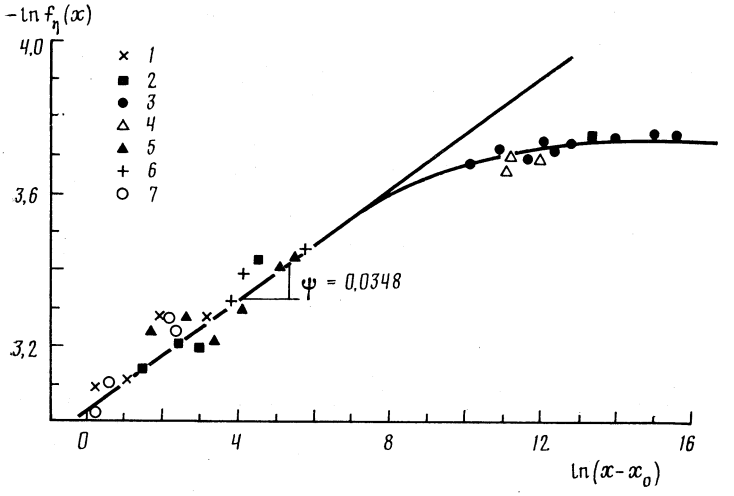


Рис. 2

ческих аномалий на основе динамической теории критических явлений. Измерения вязкости проводились на экспериментальной установке высокого давления с капиллярным вискозиметром конструкции, приведенной в [18]. Температура виксозиметра контролировалась хромель-копелевой термопарой. Термостатирование осуществлялось до 373 К термостатом, а выше — регулятором температуры ВРТ-3 с точностью ±0,5%. Температура измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления ПТС-10, давление — грузопоршневым манометром МП-600. Время истечения ртути от верхнего до нижнего контактов фиксировалось частотомером ф-5041. Погрешность измерения вязкости не превышает ±1,2%.

Исследуемый образец *н*-пентана был химически чистым, в котором отсутствовали непредельные примеси. Содержание серы составляет не более 0,005%. Образец *н*-пентана имеет следующие характеристики: ρ_{20}= =0,6261 г/см³; $T_{кип}$=309,26 К и показатель преломления n=1,3578.

Измерения вязкости проводились по 14 изотермам от 298,15 до 524,15 К и при давлениях от 0,1 до 50 МПа. Часть результатов измерения

Экспериментальные значения вязкости *н*-пентана в окрестности критической точки ($\eta \cdot 10^3$, Па·с)

p, МПа	457,15 К	464,15 К	470,4 К	476,2 К	481,15 К	492,95 К
2,5	0,0130	0,0135	0,0134	0,0132	0,0131	0,0131
3	0,0490	0,0156	0,0149	0,0147	0,0144	0,0143
3,318	0,0513	0,0444	0,0260	0,0171	0,0160	0,0152
3,5	0,0521	0,0461	0,0367	0,0233	0,0182	0,0164
4	0,0553	0,0504	0,0433	0,0382	0,0324	0,0218
5	0,0607	0,0557	0,0511	0,0474	0,0421	0,0325
6	0,0644	0,0590	0,0555	0,0526	0,0500	0,0422
8	0,0703	0,0656	0,0626	0,0597	0,0565	0,0505

вязкости *н*-пентана в окрестности критической точки приведены в таблице. Полученные нами значения вязкости *н*-пентана в области, где прекращаются измерения, хорошо согласуются с данными других авторов [19, 20].

На рис. 1 приведена зависимость вязкости *н*-пентана от плотности на различных близкритических изотермах. При этом для построения этой зависимости использованы $p-\rho-T$-измерения *н*-пентана вблизи критической точки, приведенные в работе [21]. Подробный анализ экспериментальных данных показывает, что критическая аномалия вязкости наблюдается в узкой окрестности критической температуры $T-T_к \sim 3{,}7$ К, а величина аномалий $\Delta\eta=\eta(\rho, T)-\overline{\eta}(\rho, T)$ составляет $\sim 35\%$ от значения полной вязкости $\eta(\rho, T)$. Согласно динамической теории критических явлений [22, 23], вязкость, имеющая расходимость вдоль критической изохоры в виде (1) с экспонентой ψ и амплитудной A_η может быть описана в масштабно инвариантной форме

$$\Delta\eta=f_\eta(x)t^{-\psi}, \qquad (2)$$

здесь $x=t/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ — масштабная переменная; $f_\eta(x)$ — однородная масштабная функция вязкости, которая определяется следующим образом:

$$f_\eta(x)=\Delta\eta^{экс}/A_\eta|\Delta\rho|^{-\psi/\beta}, \qquad (3)$$

где $\psi=0{,}0348$ и $A_\eta=0{,}7034\cdot 10^{-7}$ Па·с.

На рис. 2 приведена зависимость $\ln f_\eta(x)$ от $\ln(x-x_0)$; x_0 — значение x на линии существования.

Как видно из рис. 1, полученные экспериментальные данные о вязкости *н*-пентана вблизи критической точки жидкость — газ подтверждают справедливость основных идей гипотезы масштабной инвариантности динамических критических явлений.

Обработка полученных результатов проводилась на основе кроссоверного уравнения [24–26]:

$$\eta(\rho, T)/\overline{\eta}(\rho, T)=\exp(x_\eta H), \qquad (4)$$

где $H(q_0\xi, q_D/q_c)$ — кроссоверная функция, которая имеет вид [24]

$$H=\frac{1}{12}\sin 3\psi_D-\frac{1}{4q_c\xi}\sin 2\psi_D+\frac{1}{(q_c\xi)^2}\left[1-\frac{5}{4}(q_c\xi)^2\right]\times$$

$$\times\sin\psi_D-\frac{1}{(q_c\xi)^3}\left\{\left[1-\frac{3}{2}(q_c\xi)^2\right]\psi_D-|(q_c\xi)^2-1|^{3/2}L(W)\right\}, \qquad (5)$$

функция $L(W)$ определяется соотношением

$$L(W)=\begin{cases} \ln\dfrac{1+W}{1-W} & \text{при} \quad q_c\xi>1, \\ 2\,\mathrm{arctg}\,|W| & \text{при} \quad q_c\xi<1, \end{cases}$$

$$W=\left|\frac{q_c\xi-1}{q_c\xi+1}\right|^{1/2}\mathrm{tg}\frac{\psi_D}{2}, \qquad \psi_D=\arccos(1+q_D{}^2\xi^2)^{-1/2}.$$

Соотношения (4), (5) полностью определяют асимптотическое критическое поведение вязкости жидкостей и ее нормальное поведение с удалением от критической точки. Кроссоверная функция H в (4) обеспечивает плавный переход от сингулярного критического поведения вязкости, обусловленного длинноволновыми флуктуациями параметра порядка, к регулярному поведению при удалении от критической точки.

Как видно из (5), поведение кроссоверной функции H, следовательно, и вязкости полностью определяется соотношениями между корреляционным радиусом ξ и волновыми числами q_c и q_D ($q_0{}^{-1}=q_c{}^{-1}+q_D{}^{-1}$ — эффективное волновое число). Волновое число q_c флуктуаций обычно определяется через регулярные составляющие экспериментальных величин — теплопроводности ($\bar{\lambda}$), вязкости ($\bar{\eta}$) и $(\partial p\ \partial T)_{\rho=\rho_K}$ в критической точке [24]. Значением q_D связаны критические аномалии вязкости, создаваемые длинноволновыми флуктуациями, которые по размерам значительно превышают микроскопические структурные параметры жидкости. Так как полный набор экспериментальных данных для *н*-пентана, которые необходимы для определения q_c, отсутствует, то ее величина наряду с q_D принята, регулируемой и определялась на основе опытных значений вязкости.

Корреляционная длина, входящая в соотношение (5), определялась из уравнения

$$\xi=\xi_0(K_T p_K/\rho_K{}^2\Gamma^+)^{\nu/\gamma}, \qquad (6)$$

где $K_T=\rho(\partial p/\partial\rho)_T{}^{-1}$ — изотермическая сжимаемость, Γ^+ — критическая амплитуда изотермической сжимаемости, ξ_0 — критическая амплитуда корреляционного радиуса.

Частная производная $(\partial p/\partial\rho)_T$ для *н*-пентана рассчитывалась из уравнения состояния, полученного нами в работе (27). Значение амплитуды корреляционного радиуса ξ_0 определялось из принципа двухфакторной универсальности

$$\xi_0=R(\Gamma^+ k_B T_K/B^2 p_K)^{1/3}, \qquad (7)$$

где k_B — коэффициент Больцмана, B — амплитуда кривой сосуществования, R — универсальная константа, которая определяется из различных теоретических моделей. Так, для трехмерной изинговской модели R=0,65, а для ε-разложения R=0,67 [28, 29]. Критические амплитуды Γ^+ и B для исследуемого *н*-пентана определены нами из $p-\rho-T$-измерений вблизи критической точки [21]. Значения констант уравнения (4) для критической области равны: T_K=469,65 К, p_K=3,357 МПа, Γ^+=0,0115, ξ_0=2,26, R=0,65, $q_c{}^{-1}$=25 Å, $q_D{}^{-1}$=18 Å, ν=0,63, γ=1,24, β=0,325.

Для описания регулярной составляющей вязкости нами выбрано уравнение вида

$$\bar{\eta}(\rho,\ T)=\eta_0(T)+\eta_1\rho+\eta_2\rho^2+\eta_3\rho^3+\eta_4\rho^4, \qquad (8)$$

где $\eta_0(T)=a_0+a_1T+a_2T^2$ — вязкость *н*-пентана в пределе $\rho\to0$. Значения констант η_i (i=1, 2, 3, 4) и a_i (i=0, 1, 2) уравнения (8), определенные по

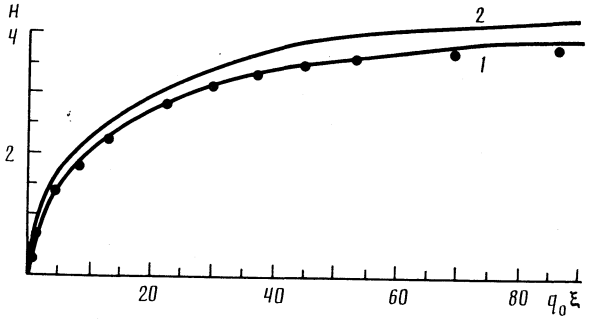


Рис. 3. Зависимости кроссоверной функции H от безразмерного корреляционного радиуса $q_0\xi$ при $q_D/q_c=1$ (*1*) и ∞ (*2*)

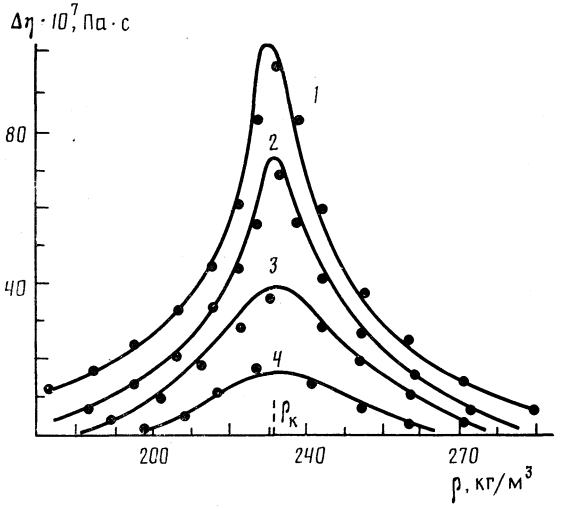


Рис. 4. Критическая аномалия вязкости *н*-пентана в зависимости от плотности для различных изотерм; T, К: *1* – 469,75; *2* – 470,15; *3* – 471; *4* – 471,5; точки – эксперимент

результатам экспериментальных измерений вязкости *н*-пентана приведены ниже:

i	0	1	2	3	4
a_i	$-0{,}530944\cdot10^{-6}$	$0{,}263648\cdot10^{-7}$	$-0{,}509000\cdot10^{-11}$		
η_i		$-0{,}306315\cdot10^{-6}$	$0{,}552034\cdot10^{-8}$	$-0{,}248973\cdot10^{-10}$	$0{,}357621\cdot10^{-13}$

На рис. 3 приведена зависимость кроссоверной функции H в зависимости от безразмерной корреляционной длины $q_0\xi$ для различных предельных значений отношения q_D/q_c. Так как вязкость имеет слабую аномалию вблизи критической точки, то погрешность описания опытных данных η с помощью уравнения (4) определяется в основном регулярным членом. Максимальное отклонение $\overline{\eta}^{эксп}(\rho, T)$ от рассчитанных по уравнению (8) составляет 0,9%; величина стандартного отклонения σ при этом 0,7%; полное отклонение экспериментальных значений вязкости от рассчитанных с учетом отклонений в критической области $\sigma=1\%$. На рис. 4 приведена зависимость критической аномалии вязкости ($\Delta\eta$) *н*-пен-

тана от плотности на различных близкритических изотермах. Как следует из рис. 4, кроссоверная функция (4) полностью определяет слабые аномалии, присущие вязкости вблизи критической точки жидкость — газ, которые наблюдаются в эксперименте.

Таким образом, полученное новое кроссоверное уравнение (4) может быть использовано для расчета вязкости *н*-пентана в интервале от идеально-газового состояния до плотностей $2\rho_к$ и выше при температурах до 650 К.

Авторы выражают благодарность С. Б. Киселеву за ценные замечания и пожелания.

Список литературы

1. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 271.
2. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. С. 419.
3. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. С. 290.
4. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. С. 390.
5. *Kestin J., Whitelaw J. H., Zien T. F.* // Physica. 1964. V. 30. № 1. P. 161.
6. *Strumpf H. S., Collings A. F., Pings C. S.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 8. P. 1309.
7. *Zozolya V. N., Blagoi Yn. P.* // IETP. 1974. V. 39. № 1. P. 99.
8. *Bruschi L., Santini M.* // Phys. Lett. 1979. V. 73A. № 5. P. 345.
9. *Rzoska S. J., Chrapec J., Ziolo J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 3. P. 1735.
10. *Herreman W., Lattenist A., Grenendonk W., de Boch A.* // Physica. 1971. V. 52. P. 489.
11. *Diller D. E.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 42. № 6. P. 2089.
12. *Robert F. B., Moldover M. R.* // Ibid. 1988. V. 89. № 6. P. 3694.
13. *Голубев И. И., Попов П. В., Рабинович В. А.* Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1986. Вып. 23. С. 128.
14. *Ohta T.* // J. Phys. C. 1977. V. 10. № 6. P. 791.
15. *Hohenberg P. C., Halperin B. I.* // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. № 3. P. 435.
16. *Garisto F., Kapral R.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. № 2. P. 884.
17. *Kawasaki K., Gunton J. D.* // Progress in Liquid Physics. № 4. 1978. P. 175.
18. *Голубев И. Ф.* Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959. С. 375.
19. *Голубев И. Ф., Агаев Н. А.* Вязкость предельных углеводородов. Баку: Азернешр, 1964. С. 158.
20. *Присяжнюк С. И.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 1989. 19 с.
21. *Григорьев Б. А., Курумов Д. С., Абдулагатов И. М., Васильев Ю. Л.* // ТВТ. 1986. Т. 24. № 6. С. 1096.
22. *Kaganoff L., Swift J.* // Phys. Rev. 1968. V. 166. P. 89.
23. *Ferrell R. A.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 1169.
24. *Bhattacharjee J. K., Ferrell R. A., Basu R. S., Sengers J. V.* // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. № 3. P. 1469.
25. *Olchowy G. A., Sengers J. V.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 1. P. 15.
26. *Olchowy G. A., Sengers J. V.* // Int. Thermophys. 1989. V. 10. № 2. P. 417.
27. *Абдулагатов И. М., Абдурахманов И. М.* Изв. вузов. Энергетика. 1989. № 1. С. 87.
28. *Stauffer D., Ferer M., Wortis M.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 345.
29. *Aharony A., Hohenberg P. C.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3081.

Академия наук СССР
Дагестанский филиал
Институт физики
Махачкала

Поступила в редакцию
15.VIII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 621.382 : 621.317.3

© 1991 г.

Николов О. Т., Жилякова Т. А.

ИЗМЕРЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С БОЛЬШИМИ ПОТЕРЯМИ

Рассмотрен резонаторный способ измерения комплексной диэлектрической проницаемости веществ с большими диэлектрическими потерями, основанный на использовании градуировочных кривых, составленных по веществам с известными значениями комплексной диэлектрической проницаемости. Продолжительность процесса измерений составляет менее одной минуты, повторяемость результатов 1%.

Комплексная диэлектрическая проницаемость является важным параметром, отражающим структурные и динамические особенности веществ, в частности жидкостей.

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости предложены различные экспериментальные методики, в том числе использующие цилиндрический резонатор H_{01n}-типа с аксиальным расположением образца [1]. Преимуществом резонаторных методов по сравнению с волноводными является более высокая точность и использование малого (меньше 0,1 мл) количества исследуемого вещества. Определение комплексной диэлектрической проницаемости сводится к измерению резонансной частоты и добротности пустого и нагруженного резонатора, а также к расчету параметров ε' и $\operatorname{tg}\delta$ по известным соотношениям [1].

Если внесенный в резонатор диэлектрик имеет объем, значительно меньший, чем объем самого резонатора, и если введение диэлектрика не приводит к существенному искажению полей в резонаторе, для нахождения комплексной диэлектрической проницаемости можно использовать теорию малых возмущений. Расчетные формулы в общем случае выглядят следующим образом [2]:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{0{,}325}{B}\left(\frac{a}{b}\right)^2 \frac{f_0 - f_\varepsilon}{f_0}, \qquad (1)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{N}{Q_0}\left(\frac{Q_0}{Q_\varepsilon} - 1\right). \qquad (2)$$

Здесь $N = 0{,}325/(\varepsilon' B)$; B — числовой коэффициент, зависящий от соотношения радиусов образца (b) и резонатора (a) и равный

$$B = J_1^2\left(\nu_{11}\frac{b}{a}\right) - J_0\left(\nu_{11}\frac{b}{a}\right) J_2\left(\nu_{11}\frac{b}{a}\right),$$

где ν_{11} — первый корень функции Бесселя первого порядка, $f_0 - f_\varepsilon = \Delta f$ — изменение резонансной частоты при внесении диэлектрика, Q_0 и Q_ε — добротности пустого и нагруженного резонаторов.

Величина Δf измеряется обычно быстро ($\approx$1 с) и ε' находится легко. Сложнее обстоит дело с нахождением параметра $\operatorname{tg}\delta$. Для этого требуется измерить добротность. В работе [1] добротность определяли по параметрам резонансной кривой резонатора

$$Q=f_р/\Delta F, \tag{3}$$

где $f_р$ — резонансная частота, ΔF — ширина резонансной кривой. Такой способ требует затраты времени на снятие по точкам резонансной кривой, что не совсем удобно при исследовании кинетических процессов.

Более быстрый способ определения добротности и $\operatorname{tg}\delta$ заключается в измерении коэффициента передачи мощности через резонатор [3], или, при включении в тракт перед резонатором аттенюатора,— затухания, вносимого образцом (метод замещения). В последнем случае формула для расчета $\operatorname{tg}\delta$ имеет следующий вид:

$$\operatorname{tg}\delta=\frac{W_0}{W_\varepsilon Q_0}(10^{n/20}-\eta), \tag{4}$$

$$\eta=(P_{св}'+P_{ст}')/(P_{св}+P_{ст}), \tag{5}$$

где $P_{св}$, $P_{ст}$ и $P_{св}'$, $P_{ст}'$ — абсолютные мощности потерь на два отверстия связи и в стенках пустого и нагруженного резонаторов соответственно, n — величина затухания, W_0 и W_ε — энергии, запасаемые в пустом и нагруженном резонаторе. Коэффициент η отражает изменение топологии электромагнитного поля резонатора при внесении образца.

Если, по аналогии с (2), ввести обозначение $N=W_0/W_\varepsilon$, то выражения (2) и (4) будут отличаться только коэффициентом η. Допустив, что при малых возмущениях $\eta\approx1$, можно считать, что критерием выполнимости условий теории малых возмущений (а следовательно, и обоснованием ее применимости) будет являться сохранение в процессе измерений равенства

$$Q_0/Q_\varepsilon=10^{n/20}. \tag{6}$$

Формулы для расчета комплексной диэлектрической проницаемости веществ с большими диэлектрическими потерями, например, таких полярных жидкостей, как вода и водные растворы, громоздки и недостаточно точны, так как, во-первых, введение таких диэлектриков в резонатор приводит к существенному искажению электромагнитных полей в нем; во-вторых, приходится иметь дело с двуслойной структурой «ампула — образец», что усложняет теоретические расчеты; в-третьих, даже небольшие ошибки в определении линейных размеров ампул, их эллипсность и другие дефекты изготовления, приводят к существенным ошибкам в величине диэлектрических параметров. Поэтому на практике для определения комплексной диэлектрической проницаемости удобно пользоваться градуировкой резонатора по образцам с известными значениями ε' и $\operatorname{tg}\delta$, т. е. зависимостями вида $\varepsilon'=\varphi(\Delta f)$ и $N=\varphi(\Delta f)$. Как следует из (1) и (2), первая из них — линейная, вторая — гиперболическая. Обе зависимости могут быть представлены аналитическими функциями и введены в память ЭВМ.

Определение параметров ε' и $\operatorname{tg}\delta$ исследуемого вещества сводится, таким образом, к следующим операциям: а) измерению сдвига резонансной частоты (Δf) и затухания (n) при помещении образца в резонатор; б) нахождение по измеренному сдвигу частоты с помощью градуировочных зависимостей соответствующих величин ε' и N; в) вычислению по найден-

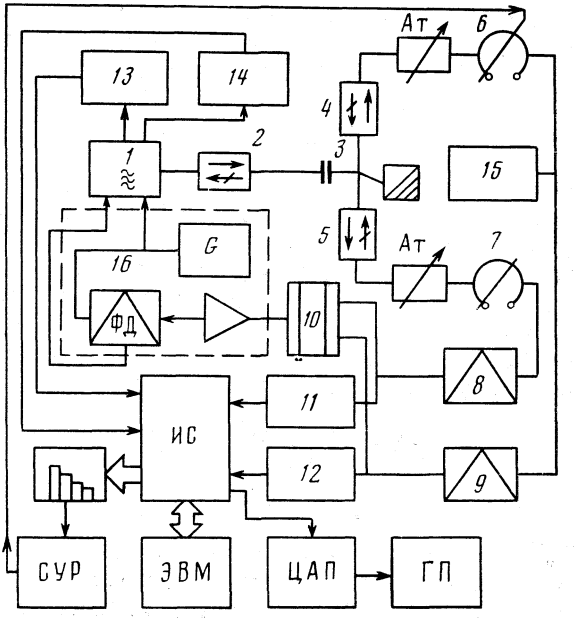


Рис. 1. Блок-схема диэлектрометра: СУР – схема управления резонаторами, ГП – графопостроитель, ЦАП – цифроаналоговый преобразователь, остальные обозначения см. в тексте

ному значению N и измеренному затуханию (n) тангенса угла диэлектрических потерь (или $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg}\delta$). Добротность пустого резонатора Q_0 определяется заранее путем снятия резонансной кривой.

Нами разработан диэлектрометр 3-см диапазона, позволяющий реализовывать любой из указанных выше двух способов определения параметра $\operatorname{tg}\delta$. Блок-схема установки представлена на рис. 1. СВЧ-мощность от клистронного генератора *1* через двойной волноводный тройник *3* с согласованной нагрузкой и ферритовые вентили *2*, *4*, *5* поступает в два плеча диэлектрометра, в одном из которых находится эталонный резонатор *6*, в другом – измерительный *7*. Оба резонатора снабжены термостатирующей оболочкой и системой термостабилизации. Точность поддержания температуры ±0,1 К. Система автоматической подстройки частоты (АПЧ) при различных положениях переключателя *10* обеспечивает подстройку частоты СВЧ-генератора по резонансной частоте эталонного или измерительного резонаторов, в зависимости от способа измерения $\operatorname{tg}\delta$. С выхода резонаторов СВЧ-сигнал после детектирования детекторами *8* и *9* поступает на переключатель *10* и индикаторы *11*, *12*, а затем и в систему АПЧ *16*. В качестве индикаторов используются цифровые вольтметры типа В7-21. Прецизионная система измерения частоты *13*, состоящая из частотомера Ч3-54 и преобразователя частоты ЯЗЧ-88, осуществляет непрерывное измерение резонансных частот резонаторов. Стабильность частоты СВЧ-генератора не хуже 10^{-7} ($2 \cdot 10^{-8}$). Контроль входной и выходной мощностей резонаторов осуществляется цифровыми ваттметрами *14* и *15* типа М3-51. Система АПЧ выполнена в виде приставки к стандартному клистронному генератору.

В режиме измерения $\operatorname{tg}\delta$ путем снятия резонансной кривой АПЧ работает по эталонному резонатору, с помощью которого осуществляется плавная перестройка частоты СВЧ-генератора. Резонансная кривая изме-

рительного резонатора *7* непрерывно регистрируется индикатором *12* и вводится через устройство сопряжения (ИС — интерфейс связи с ЭВМ) в микро-ЭВМ типа ДЗ-28. В ЭВМ вводится также текущий параметр частоты СВЧ-генератора, уровень падающей и отраженной СВЧ-мощностей, что позволяет программным путем учесть неравномерность и нестабильность падающей мощности, рассчитать значения комплексной диэлектрической проницаемости. В режиме измерения тангенса угла диэлектрических потерь методом замещения стабилизация частоты происходит по измерительному резонатору, в который помещается исследуемый образец. Погрешность определения добротности и затухания меньше 1%. Градуировка измерительного резонатора проводилась с помощью водных растворов ацетона и диоксана по данным работ [4, 5].

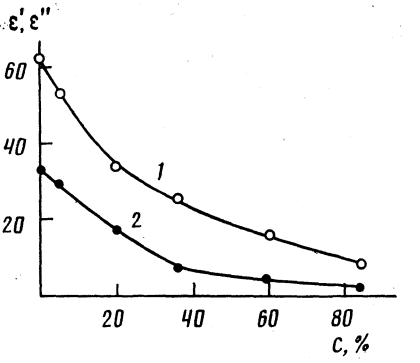


Рис. 2. Параметры ε′ (*1*) и ε″ (*2*) системы фосфатидилхолин — вода в зависимости от концентрации фосфатидилхолина, 19° С, λ=3,24 см

В таблице представлены результаты измерений параметра tg δ в водно-ацетоновых смесях. Жидкость наливали в тонкую (1,5 мм) стеклянную трубочку с внутренним диаметром 1,15 мм, располагавшуюся аксиально в пучности магнитного поля резонатора. Внутренний диаметр резонатора 50 мм. Приведенные в таблице данные, полученные разными способами, совпадают в пределах ошибки измерений. Таким образом, в данных экспериментальных условиях в широком интервале значений tg δ (0,1—0,6) теория малых возмущений применима и оба метода измерения tg δ взаимозаменяемы.

Методом замещения с использованием градуировочных зависимостей измерены параметры ε′ и ε″ соевого фосфатидилхолина (Calbiochem, США) при различном содержании воды. Полученные концентрационные зависимости приведены на рис. 2. Нелинейный характер зависимостей ε′ и ε″ системы фосфатидилхолин — вода от концентрации липида определяется, по-видимому, различным состоянием воды в области низких и высоких концентраций последнего, что вызвано гидратацией полярных участков липидных молекул: при концентрации фосфатидилхолина свыше 35% вся вода связана с липидом и не выделяется в отдельную фазу.

Метод замещения при измерении комплексной диэлектрической проницаемости веществ с большими потерями является предпочтительным, поскольку требует, при практически одинаковой точности измерений, малых затрат времени (меньше 1 мин), легко автоматизируется и удобен при изучении кинетики различных процессов.

Сравнение двух способов измерения tg δ (Q_0=7300±50; [H_2O], мол. доли)

[H_2O]	Q_0/Q_ε	$10^{n/20}$	[H_2O]	Q_0/Q_ε	$10^{n/20}$
1,0	2,15±0,03	2,14±0,01	0,80	1,77±0,02	1,77±0,01
0,95	2,10±0,03	2,09±0,01	0,40	1,35±0,01	1,37±0,01
0,90	1,97±0,03	1,99±0,01	0	1,09±0,01	1,10±0,01

Список литературы

1. *Казанский В. Б., Степин Л. Д., Ткач В. К.* // Биофизика. 1963. Т. 8. № 1. С. 112.
2. *Брандт А. А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: ГИФМЛ, 1963. 403 с.
3. *Дувинг В. Г., Науменко Ю. П.* // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1987. № 7. С. 46.
4. *Шахпаронов М. И., Ахадов Я. Ю.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. № 1. С. 21.
5. *Ахадов Я. Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. С. 329.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
12.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 539.192

© 1991 г.

Поляков В. Б.

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МЕТОДА ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЧИСЕЛ СВЯЗЕЙ

В первом порядке термодинамической теории возмущений получено выражение для β-фактора через кинетическую энергию изотопнозамещаемого атома. Показано, что при комнатных и повышенных температурах найденное приближение позволяет оценить значение $\ln\beta$ с точностью до 1%.

Применением к полученному приближению обобщенной теоремы вириала получено аддитивное представление β-фактора как суммы инкрементов по химическим связям изотопнозамещаемого атома. Найдено выражение для расчета и вычислены соответствующие инкременты для некоторых нормальных алканов.

По независимой аддитивной схеме на основе связи между кинетической энергией колебаний изотопнозамещаемого атома и β-фактором вычислены значения изотопических чисел связей (ИЧС) для этана, пропана, и бутана, которые хорошо согласуются с найденными величинами инкрементов. Прослеженная на примере нормальных алканов связь между аддитивностью термодинамических не связанных с изотопным замещением параметров и β-факторов открывает путь для развития метода ИЧС по аналогии с известными способами оценки термодинамических параметров органических молекул.

Одной из наиболее важных и интересных задач теории изотопных эффектов является развитие методов расчета β-факторов (reduced isotopic partition function ratio), позволяющих быстро оценивать их величину и раскрывающих связь между химическим строением молекулы и значением β-фактора. Среди различных способов приближенной оценки наиболее удобны аддитивные методы расчета, в которых β-фактор представляется в виде суммы независимых (или приближенно независимых) членов. Метод изотопических чисел связей (ИЧС), разработанный Э. М. Галимовым [1] для органических молекул, наиболее полно отвечает указанным требованиям. Согласно методу ИЧС,

$$\beta_i \approx 1 + \sum_j L_j \qquad (1)$$

или

$$\ln\beta_i \approx \sum_j L_j,$$

где β_i — β-фактор i-того атома, L_j — вклад в β-фактор j-той химической связи изотопнозамещенного атома. Величина L_j в основном зависит от типа данной химической связи. Второе и более далекие окружения изотопнозамещаемого атома в значительно меньшей степени влияют на L_j.

Среди удаленных связей наиболее существенное влияние оказывают химические связи второго окружения, имеющие общий атом с данной химической связью [1].

Другой аддитивный способ оценки был предложен Волфсбергом с сотр. [2, 3]. В соответствии с этим методом, в нулевом приближении β-фактор представлен в виде суммы вкладов внутренних координат:

$$\beta_i \approx 1 + \sum_j C(j), \tag{2}$$

где $C(j)$ — вклад в β-фактор j-той внутренней колебательной координаты. Метод Волфсберга основан на применении швингеровской теории возмущений к расчету статистической суммы [2]. В качестве возмущения были использованы недиагональные элементы матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных.

Вообще говоря, применение методов теории возмущений к задаче о вычислении β-факторов позволяет получить ряд полезных приближенных формул для оценки их величин [2, 4]. Конечные формулы зависят от того какой вид теории возмущений был применен. Ниже мы применим термодинамическую теорию возмущений для анализа метода ИЧС.

Применение термодинамической теории возмущений к расчету β-факторов. Согласно определению, β-фактор выражается следующей формулой:

$$\beta = \frac{Q^*}{Q} \Big/ \left(\frac{Q_{\text{кл}}^*}{Q_{\text{кл}}}\right) \tag{3}$$

Q и $Q_{\text{кл}}$ — квантовая и классическая статистические суммы соответственно, а звездочка относится к изотопнозамещенной форме. Величину β-фактора обычно рассчитывают, основываясь на модели жесткого ротатора [4, 5]. В этой модели колебательные вращательные и поступательные координаты разделяются, и статистическая сумма может быть записана как произведение статистических сумм, соответствующих поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Кроме того, поступательное движение — всегда квазиклассическое, а вращательное движение является таковым за исключением случая крайне низких температур [6]. Поэтому в обычно применяемом приближении [2—5, 7] три вращательных степени свободы также полагают квазиклассическими. В соответствии с (3) отсюда следует, что вклады поступательных и вращательных степеней свободы в β-фактор отсутствуют, и необходимо учитывать только колебательное движение [2]. Гармоническому приближению в рамках этой модели отвечает известная формула Юри (см. ниже формулу (10)).

Статистическая сумма вычисляется [6] как след оператора $\exp(-\hat{H}/kT)$:

$$Q = \mathrm{Tr}\{\exp(-\hat{H}/kT)\},\quad Q^* = \mathrm{Tr}\{\exp(-\hat{H}^*/kT)\}, \tag{4}$$

$\hat{H}$ — оператор Гамильтона, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

В обычно применяемом приближении независимости потенциальной энергии межатомного взаимодействия от изотопного замещения

$$\hat{H}^* = \hat{H} - \frac{\Delta m_j}{m_j^*}\hat{K}_j, \tag{5}$$

здесь $\hat{K}_j = (\mathbf{p}_j^2/2m_j)$ — кинетическая энергия j-того изотопнозамещаемого

атома в основной изотопной молекулярной форме; $\Delta m_j = m_j^* - m_j$; m_j — масса j-того атома; $\mathbf{p}_j$ — импульс, сопряженный вектору смещения j-того атома — $\mathbf{r}_j$.

Применение формул термодинамической теории возмущений [6] дает в первом приближении:

$$Q^* = Q_0\left(1 + \frac{\Delta m_j}{kTm_j^*}\overline{K}_j\right) \tag{6}$$

где $\overline{K}_j$ — средняя по ансамблю Гиббса кинетическая энергия изотопнозамещаемого атома в основной изотопной молекулярной форме. Такие же формулы имеют место и для классической статистической суммы. Отсюда для β-фактора следует:

$$\begin{aligned} \beta_i &= 1 + \frac{\Delta m_j}{kTm_j^*}(\overline{K}_j - \overline{K}_{j\text{кл}}), \\ \ln\beta_i &= \frac{\Delta m_j}{kTm_j^*}(\overline{K}_j - \overline{K}_{j\text{кл}}), \end{aligned} \tag{7}$$

здесь $\overline{K}_{j\,\text{кл}}$ — кинетическая энергия j-того атома, вычисленная усреднением по классическому распределению Гиббса.

Критерием применимости термодинамической теории возмущений является соотношение:

$$\frac{\Delta m_j}{m_j^*}(\overline{K}_j - \overline{K}_{j\text{кл}}) \ll kT. \tag{8}$$

Условие (8), как правило, выполняется для всех элементов за исключением водорода при не очень высоких температурах. При высоких температурах выражение (7) дает удовлетворительное приближение и для водорода. В табл. 1 проведено сравнение приближенной формулы (7) и точной формулы Юри, полученной в работах [5, 7]:

$$\beta = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_i^*}{u_i} \frac{\operatorname{sh}(u_i/2)}{\operatorname{sh}(u_i^*/2)}, \tag{9}$$

где $u_i = (h\nu_i/kT)$, h — постоянная Планка, ν_i — i-тая собственная частота гармонических молекулярных колебаний.

С теоретической точки зрения, два уравнения (7) эквивалентны, но на практике второе уравнение выполняется точнее. Поэтому первое из уравнений (7) лучше использовать в форме:

$$\beta_j = \exp\left[\frac{\Delta m_j}{kTm_j^*}(\overline{K}_j - \overline{K}_{j\text{кл}})\right]. \tag{7a}$$

В данном случае ситуация полностью аналогична той, которая была рассмотрена Сингхом и Волфсбергом при применении швингеровской теории возмущений [2].

Возможен и другой способ оценки приближения (7). Различие между формулами (7) и (9) связано с тем, что второе и более высокие приближения теории возмущений не были учтены в (7). Опущенные члены ряда теории возмущений нелинейны относительно множителя $\Delta m_j/m_j^*$, т. е. связаны с отклонениями от «правила плеяд». Известно, что отклонения от «правила плеяд» невелики для неслишком низких температур (исклю-

Таблица 1

Сравнение точной (9) и приближенной (7) формул для расчета β-фактора

t, °C	ln β		t, °C	ln β		t, °C	ln β	
	(9)	(7)		(9)	(7)		(9)	(7)
$^{9}B^{11}B/^{9}B_2$, ν=1051,30 см$^{-1}$			$^{13}C^{16}O/^{12}C^{16}O$, ν=2170,00 см$^{-1}$			$^{16}O^{18}O/^{16}O_2$, ν=1579,78 см$^{-1}$		
0	0,08243	0,08147	0	0,10462	0,10371	0	0,08878	0,08792
27	0,07140	0,07064	27	0,09319	0,09240	27	0,07829	0,07757
300	0,02388	0,02378	300	0,03865	0,03843	300	0,02961	0,02946
500	0,01370	0,01367	500	0,02411	0,02402	500	0,1769	0,01763
$^{13}C^{12}C/^{12}C_2$, ν=1855,18 см$^{-1}$			$^{12}C^{18}O/^{12}C^{16}O$, ν=2170,00 см$^{-1}$			$^{15}N^{16}O/^{14}N^{16}O$, ν=1905,60 см$^{-1}$		
0	0,07534	0,07480	0	0,11343	0,11235	0	0,07199	0,07151
27	0,06693	0,06636	27	0,10104	0,10011	27	0,06390	0,06349
300	0,02654	0,02643	300	0,04189	0,04164	300	0,02559	0,02549
500	0,01620	0,01616	500	0,02612	0,02601	500	0,01568	0,01568

чение — изотопы водорода). Согласно (7) для двух изотопов 1 и 2 изотопный сдвиг относительно нулевого изотопа, выбранного в качестве репера, удовлетворяет соотношению

$$\frac{\Delta_{10}}{\Delta_{20}} \approx \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} \cdot \frac{m_2^*}{m_2^*} \tag{10}$$

где Δ_{10} и Δ_{20} — иотопные сдвиги 1 и 2 изотопов относительно реперного нулевого изотопа. Следует подчеркнуть, что использование разложения по степеням $\Delta m/m^*$ позволяет получить точное значение высокотемпературного предела для отношения изотопных сдвигов уже в первом порядке теории возмущений. Относительно значений, даваемых формулой (10), необходимо отсчитывать отклонения равновесных изотопных сдвигов от «правила плеяд».

Представление β-фактора в виде суммы вкладов химических связей изотопнозамещаемого атома. Исходя из выражения (7), можно получить представление β-фактора в виде суммы вкладов химических связей изотопнозамещаемого атома. Для доказательства необходимо использовать обобщенную теорему вириала. Согласно этой теореме [8, 9], в стационарном состоянии для любого оператора $\hat{A}$ справедливо следующее соотношение:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle = 0 \tag{11}$$

где $\langle\ \rangle$ обозначает усреднение по квантово-статистическому ансамблю Гиббса; $[\ ]$ — квантовый коммутатор. Применение (11) к оператору $\mathbf{r}_j \times \mathbf{p}_j$ (здесь как и выше $\mathbf{r}_j$ — вектор смещения изотопнозамещаемого атома из положения равновесия, а $\mathbf{p}_j$ — соответствующий сопряженный оператор импульса) после несложных преобразований с использованием уравнений Гамильтона, обычно применяемых при доказательстве теоремы вириала, приводит к

$$\langle \hat{K}_j \rangle = \frac{1}{2}\left\langle \mathbf{r}_j \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle. \tag{12}$$

Подставляя равенство (12) в (7), получим

$$\ln \beta_j = \frac{\Delta m_j}{m_j^*} \frac{1}{2kT}\left(\left\langle \mathbf{r}_j \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle - \left\langle \mathbf{r}_j \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle_{\text{кл}} \right), \tag{13}$$

$\langle\ \rangle_{\text{кл}}$ означает усреднение по классическому ансамблю Гиббса.

Введем в рассмотрение векторы изменения химических связей при молекулярных колебаниях ($\Delta \mathbf{l}_{jk}$), которые можно выразить через векторы смещений атомов, расположенных на концах данной химической связи, при колебаниях молекулы:

$$\Delta \mathbf{l}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k, \tag{14}$$

здесь индексы j и k относятся к атомам, расположенным на концах химической связи.

Внутренние колебательные координаты могут быть непосредственно выражены как линейные функции векторов $\Delta \mathbf{l}_{ik}$. Так, например, координата растяжения связи является скалярным произведением $\Delta \mathbf{l}_{ik}$ и единичного вектора химической связи в положении равновесия $\boldsymbol{\tau}_{ik}$:

$$q = (\Delta \mathbf{l}_{ik} \boldsymbol{\tau}_{ik}). \tag{15}$$

Координата колебаний угла, образованного двумя химическими связями

выражается формулой:

$$\Delta\varphi_{jk,jn}=-\left\{\frac{(\Delta\mathbf{l}_{jk}\boldsymbol{\tau}_{jn})}{l_{jk}^{0}}+\frac{(\Delta\mathbf{l}_{jn}\boldsymbol{\tau}_{jk})}{l_{jn}^{0}}\right\}\frac{1}{\sin\varphi_0}+\left\{\frac{(\Delta\mathbf{l}_{jk}\boldsymbol{\tau}_{jk})}{l_{jk}^{0}}+\frac{(\Delta\mathbf{l}_{jn}\boldsymbol{\tau}_{jk})}{l_{jn}^{0}}\right\}.$$

В этом выражении $\Delta\mathbf{l}_{jk}$ – длина химической связи, сформированной j- и k-тым атомами в положении равновесия.

В матричной форме внутренние координаты выражаются через векторы $\Delta\mathbf{l}_{jk}$ как

$$\|q\|=\|Z\|\times\|\Delta\mathbf{l}\|. \qquad (16)$$

Переходя к гармоническому приближению и используя правило дифференцирования сложной функции, уравнения (14) и (16) и матрицу форм колебаний $\|L_p\|$, которая дает связь между импульсами, сопряженными нормальным координатам, и импульсами, сопряженными внутренним колебательным координатам, найдем

$$\frac{\partial U}{\partial\mathbf{r}_j}=\sum_k\sum_i\sum_m\frac{\partial U}{\partial Q_m}L_{pmi}Z_{ik}, \qquad (17)$$

где L_{pmi} и Z_{ik} являются элементами матриц $\|L_p\|$ и $\|Z\|$, Q_m – m-ой нормальной координатой, а индексы i и k нумеруют соответственно естественные координаты и связи изотопнозамещенного атома. Откуда с учетом [10]

$$\mathbf{r}_j=\sum_m\sum_i\frac{1}{m_j}B_{ji}L_{pmi}Q_m$$

(где B_{ji} – элементы матрицы $\|B\|$, которая связывает вектор $\mathbf{r}_j$ с естественными колебательными координатами) и связи между средним значением потенциальной энергии и среднеквадратичными амплитудами [11] непосредственно получим искомое выражение для $\ln\beta_j$:

$$\ln\beta_j=\sum_k L_k,$$

где значение вклада k-той связи изотопнозамещаемого атома в $\ln\beta_j$ равно:

$$L_k=\frac{\Delta m_j}{m_j^{*}}\sum_m\left\{[(u_m/2)\operatorname{cth}(u_m/2)-1]\left(\sum_i\frac{B_{ji}}{m_j}L_{pmi}\right)\left(\sum_{i'}L_{pmi'}Z_{i'k}\right)\right\}. \qquad (18)$$

Формула (18) позволяет непосредственно вычислять инкременты L_k, поскольку все матричные элементы, входящие в (18), рассчитываются по ходу решения задачи о молекулярных колебаниях [10, 12]. Величины L_k для этана, пропана и бутана, рассчитанные согласно (18), представлены в табл. 2. Данные табл. 2 хорошо согласуются со значениями ИЧС, полученными в работах [13, 14]. Определенное различие между данными табл. 2 и результатами [13, 14] связано с тем, что полученные в соответствии с (18) инкременты L_k относятся к логарифмической форме, а ИЧС [13, 14] – к первому из уравнений (1). Кроме того в табл. 3 проведено сравнение величин $\ln\beta_j$, рассчитанных по формулам (1) и (18) с $\ln\beta_j$, найденным по формуле Юри (9). При этом в обоих вариантах расчета использовали одно и то же решение задачи о молекулярных колебаниях по программам и исходным данным, представленным в [10, 12]. Как видно из

Таблица 2

Значения величин L_k для некоторых нормальных алканов

t, °C	Этан		Пропан			Бутан			
	L_{C-H}	L_{C-C}	L_{C-H}	L^{12}_{C-C}	L^{21}_{C-C}	L_{C-H}	L^{12}_{C-C}	L^{21}_{C-C}	L^{23}_{C-C}
25	0,0280	0,0420	0,0276	0,0426	0,0426	0,0275	0,0426	0,0426	0,0430
27	0,0270	0,0419	0,0275	0,0417	0,0423	0,0273	0,0424	0,0423	0,0428
800	0,0053	0,0043	0,0043	0,0042	0,0043	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044

Обозначения: L^{ij}_{C-C} — вклад в β-фактор C—C-связи, образованной i-тым и j-тым атомами. Нумерация атомов соответствует следующей схеме: $H_3C^1—H_2C^2—\ldots$.

Таблица 3

Сравнение результатов расчетов β-факторов через величины L_k и по формуле Юри

t, °C	Этан	Пропан		Бутан	
	ln β	ln β_1	ln β_2	ln β_1	ln β_2
25	0,1260	0,1254	0,1405	0,1251	0,1406
	0,1269	0,1262	0,1413	0,1260	0,1416
27	0,1210	0,1242	0,1396	0,1243	0,1397
	0,1227	0,1249	0,1403	0,1249	0,1404
800	0,0172	0,0172	0,0174	0,0174	0,0176
	0,0173	0,0173	0,0176	0,0175	0,0177

Примечание. Индексы у ln β нумеруют неэквивалентные атомы углерода по схеме, аналогичной табл. 2. Подчеркнутые значения рассчитаны по формуле (1) через величины L_k, приведенные в табл. 2.

табл. 3, совпадение двух вариантов расчета хорошее, причем первый вариант расчета дает несколько заниженное значение ln β_j по сравнению с формулой Юри, что связано со знаком второго приближения термодинамической теории возмущений. При расчетах величин изотопного сдвига — экспериментально измеряемой величины, равной разности ln β_j — результаты обоих вариантов расчета практически совпадают.

Связь между аддитивностью термодинамических свойств молекул и их β-факторов. Выше мы получили аддитивное представление для β-факторов (точнее, для логарифма β-фактора) и рассчитали вклады химических связей в β-фактор для нормальных алканов C_2—C_4. Однако предыдущее рассмотрение не является доказательством возможности переносимости значений ИЧС, полученных для одних молекул, для расчета β-факторов других веществ. Тем не менее для органических соединений оказывается возможным рассчитывать термодинамические свойства как сумму вкладов химических связей молекулы, причем парциальные, относящиеся к единичной связи, значения термодинамических величин оказываются при соблюдении определенных правил переносимыми от одной молекулы к другой [15, 16]. Не обсуждая в данной работе причин такой переносимости, мы лишь проследим на примере нормальных алканов (этана, пропана, бутана) связь между аддитивностью и переносимостью термодинамических (неизотопных) функций органических молекул и их β-факторов в методе

Таблица 4

Кинетическая энергия колебаний атомов в молекулах нормальных алканов

t, °C	Этан	Пропан	Бутан
0	41,281	57,362	73,393
25	37,868	52,659	67,405
27	37,620	52,317	66,970
100	30,446	42,442	54,408
200	24,354	340,78	43,780
300	20,521	28,830	37,121
400	17,930	25,290	32,636
800	12,902	18,449	23,987
∞	8,500	12,500	16,500

Примечание. Все значения разделены на фактор kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Бесконечная температура формально соответствует значениям, получаемым на основе классической статистики.

ИЧС. При этом представляет интерес сравнить полученные по независимой схеме ИЧС с величинами L_k, рассчитанными по формуле (18).

Расчеты кинетической энергии и, следовательно, ИЧС проводили на основе тех же данных [12], по которым ранее были рассчитаны L_k (табл. 2).

В табл. 4 представлены кинетические энергии колебаний этих молекул, рассчитанные по данным [12]. Видно, что различие в кинетических энергиях пропана и этана и бутана и пропана примерно одинаково и соответствует предположению о возможности аддитивного расчета кинетической энергии указанных молекул, поскольку каждая последующая молекула формально получается из предыдущей «прибавлением» CH_2-фрагмента. Отсюда следует, что кинетические энергии молекулярных колебаний CH_2- и CH_3-фрагментов в различных рассматриваемых молекулах приблизительно равны друг другу.

Используя данные табл. 4 для атомов углерода и представляя их в виде суммы инкрементов по химическим связям молекулы, можно получить следующую систему уравнений:

$$E^j_{CH_3}=3E_{C-H}+E_{C-C},$$
$$E^j_{CH_2}=2E_{C-H}+E_{C-C}, \qquad (19)$$

где $E^j_{CH_3}$ и $E^j_{CH_2}$ — разности между кинетическими энергиями атомов углерода и их классическими значениями для CH_3- и CH_2-фрагментов соответственно в соединениях с химической формулой $C_{j+1}H_{2(j+1)+2}$; E^j_{C-H} и E^j_{C-C} — соответствующие инкременты C—C- и C—H-связей.

Решение избыточной системы уравнений (19) методом наименьших квадратов дает аддитивное представление для кинетической энергии атомов углерода. Результаты этих расчетов (табл. 5) показывают хорошую точность аддитивного представления для кинетической энергии. Подстановка решения системы (19) и (7) приводит к значениям для ИЧС (см. табл. 5), которые хорошо согласуются с величинами L_k, приве-

Таблица 5

Вклады химических связей в кинетическую энергию колебаний атомов и в β-фактор

t, °C	E_{C-H}	L_{C-H}	E_{C-C}	L_{C-C}	Этан	Пропан		Бутан	
						C_1	C_2	C_1	C_2
0	0,4027	0,0329 0,0310	0,6291	0,0534 0,0484	0,13	−0,80	−0,32	0,78	0,18
25	0,3605	0,0293 0,0277	0,5522	0,0461 0,0425	−0,22	0,87	−0,17	−0,86	0,39
27	0,3570	0,0290 0,0275	0,5466	0,0456 0,0420	0,34	−0,84	−0,20	0,86	0,14
100	0,2690	0,0216 0,0207	0,3883	0,0317 0,0299	−0,14	0,85	−0,20	−0,84	0,34
200	0,1945	0,0154 0,0150	0,1845	0,0208 0,0200	0,13	−0,80	−0,32	0,78	0,18
300	0,1478	0,0116 0,0114	0,1368	0,0146 0,0142	0,15	0,77	−0,35	−0,78	0,19
400	0,1163	0,0091 0,0089	0,1368	0,0107 0,0105	0,23	−0,78	−0,36	0,77	0,12
800	0,0548	0,0042 0,0042	0,0553	0,0043 0,0043	0,08	0,76	−0,37	−0,77	0,28

Примечание. Подчеркнутые значения относятся к ln β. В правой половине таблицы приведены погрешности аддитивной оценки (%) для кинетической энергии. Нумерация атомов углерода аналогична используемой в табл. 2.

денными в табл. 2. Таким образом, найденные по формуле (18) значения L_k, действительно отвечают значениям ИЧС, определенным по независимой от (18) аддитивной схеме в предположении их переносимости. Погрешность расчета кинетической энергии и ln β аддитивным способом невелика. Эти результаты коррелируют с известными данными [15], относящимися к другим термодинамическим параметрам.

Техника расчета термодинамических свойств молекул аддитивными методами хорошо разработана и широко применяется [15, 16]. Способы переноса парциальных значений с одних молекул на другие также хорошо апробированы. Рассмотренная связь между аддитивным представлением термодинамических и изотопных свойств открывает путь для развития метода ИЧС по аналогии с аддитивными методами расчета термодинамических свойств молекул.

Список литературы

1. *Галимов Э. М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
2. *Singh G., Wolfsberg M.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4165.
3. *Skaron S. A., Wolfsberg M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 99. P. 5253.
4. *Bigeleisen J.* Isotopes and chemical princples/Ed. J. Roch. Wash.: Amer. Chem. Soc. 1975. 396 p.
5. *Urey H. G., Greiff L. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 321.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 584 с.
7. *Bigeleisen J., Mayer M. B.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.

8. *Базь А. И., Зельдович Я. Б., Переломов А. М.* Рассеяние реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.
9. *Hirschfelder J. O.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1762.
10. *Cyvin S. J.* // Spectrochim. Acta. 1959. V. 15. P. 828.
11. *Грибов Л. А., Дементьев В. А.* Методы и алгоритмы расчетов в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 496 с.
12. *Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т.* Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. М.: Наука, 1986. 496 с.
13. *Галимов Э. М.* // Геохимия. 1982. № 6. С. 767.
14. *Поляков В. Б., Харлашина Н. Н.* // XI Всесоюзный симпозиум по изотопной геохимии. Тез. докл. М., 1986. С. 286–287.
15. *Татевский В. М.* Структура молекул. М.: Химия, 1976. 476 с.
16. *Татевский В. М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 239 с.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступила в редакцию
6.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 614.841.12

© 1991 г.

Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Еременко О. Я., Цариченко С. Г., Навценя В. Ю., Ильин А. Б.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ

Исследованы концентрационные пределы распространения (КПР) пламени в парогазовых смесях на основе галогенуглеводородов. Получены данные по КПР для смесей тетрафторэтилена с дифторхлорметаном. Предложен метод расчета верхнего КПР для смесей горючих и негорючих веществ, который должен пройти перед широким применением дополнительную апробацию для случая галогенсодержащих горючих веществ.

В современной химической промышленности широко применяются галогенуглеводороды, среди которых имеются и соединения, способные образовывать взрывоопасные парогазовые смеси (хлористый метилен, дифторхлорэтан, тетрафторэтилен и т. д.) [1]. В то же время предельные условия горения смесей этих веществ, в частности концентрационные пределы распространения (КПР) пламени, изучены недостаточно. Мало изучены также и кинетические закономерности горения галогенсодержащих углеводородов. Следует отметить работы [2—5], данные которых носят, однако, весьма ограниченный характер. Ситуация осложняется тем, что в работах [2—5] значения КПР пламени получены на экспериментальных установках с реакционным сосудом в виде трубы малого диаметра (~0,05 м). В работах [1, 6] показано, что в указанных установках в случае галогенсодержащих веществ могут быть получены принципиально неверные результаты (например, газ или пар, имеющий на самом деле КПР пламени, может быть признан негорючим). В связи с этим возникает потребность в более детальном исследовании предельных условий горения галогенуглеводородов на экспериментальной аппаратуре, гарантирующей получение надежных результатов, и в создании соответствующих расчетных методов.

Задача настоящей работы — определение КПР смесей галогензамещенных углеводородов (дифторхлорметана и тетрафторэтилена) при горении в воздухе.

Эксперименты по определению КПР проводили с помощью экспериментальной установки «Предел», в основе которой лежит вертикальный реакционный сосуд диаметром 300 мм и высотой 800 мм. Реакционные смеси готовили по парциальным давлениям в предварительно отвакуумированном реакционном сосуде. Зажигание производили электрической искрой в нижней части сосуда. Распространение пламени регистрировали визуально. Описание установки и методика работы на ней более подробно изложены в [7]. Как показано в работах [1, 6], установка

Значения нижних и верхних КПР пламени в смесях паров тетрафторэтилена (y) и дифторхлорметана ($100-y$)

y, об.%	НКПР, об.%		ВКПР, об.%	
	опыт	расчет	опыт	расчет
27,5	–	–	–	–
43,2	26,0	25,8	42,8	46,5
54,1	19,0	23,0	42,8	47,2
71,3	18,8	14,9	52,7	48,1

«Предел» адекватно воспроизводит предельные условия распространения пламени в больших объемах, и вследствие этого данные, получаемые на ней, вполне достоверны и могут быть рекомендованы для практического использования.

Полученные величины КПР приведены в таблице. Как и следовало ожидать, с уменьшением содержания дифторхлорметана концентрационная область распространения пламени расширяется, причем в основном за счет нижнего предела.

В настоящей работе предпринята попытка использования расчетных методов для определения КПР в смесях галогенуглеводородов. Для расчета нижнего предела (НКПР) использован стандартный метод расчета, который, однако, в [7] регламентирован лишь для химически инертных и термически стойких при температуре околопредельного пламени разбавителей (азот, диоксид углерода, водяной пар и т. д.). Расчетные формулы для определения НКПР имеют вид:

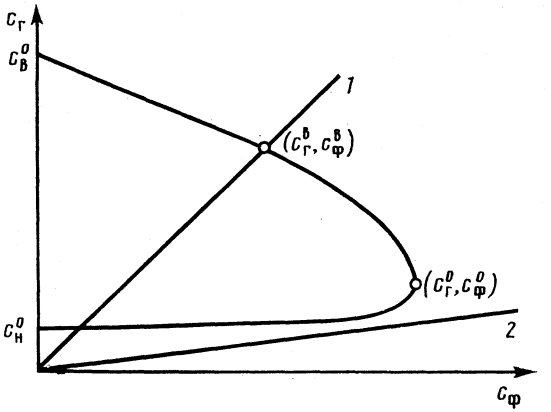
$$c_н = 100/(1+\nu_в), \qquad (1)$$

$$\nu_в = \sum_{k=1}^{n} \frac{c_k}{c_{нk}} - \left(\sum_{k=1}^{n} c_k + \sum_{j=1}^{m} c_j\gamma_j\right) \Big/ 100, \qquad (2)$$

где $c_н$, $c_{нk}$ – значения НКПР для смеси горючих и негорючих газов и паров и k-го горючего компонента соответственно, об.%; $\nu_в$ – число молей воздуха на 1 моль исходной смеси горючих и негорючих газов; c_k, c_j – концентрация k-го горючего и j-го негорючего газа в исходной смеси, об.%; γ_j – показатель, характеризующий флегматизирующую способность j-го негорючего компонента, значения которого для различных веществ приведены в работе [8]; n и m – число горючих и негорючих компонентов исходной смеси.

В расчетах принято, что величина НКПР для тетрафторэтилена составляет 10 об.% [9], а показатель γ для дифторхлорметана равен 3,3 [8]. Результаты вычислений представлены в таблице. Наблюдается относительно неплохое согласие расчета и эксперимента (относительная средняя квадратическая погрешность расчета составляет 22%), что свидетельствует о возможности использования стандартного метода расчета НКПР смесей горючих газов и паров с негорючим для галогенсодержащих разбавителей.

В стандарте [7] регламентирован метод расчета ВКПР смесей горючих газов и паров с негорючими, однако, анализ показывает, что этот метод вряд ли может быть использован для галогенсодержащих разбавителей. В связи с этим возникает задача разработки более универсаль-



Типичная кривая флегматизации горючего газа или пара негорючим; *1* и *2* – прямые, отвечающие смесям, имеющим и не имеющим КПР в воздухе; $c_г$ и $c_ф$ – текущие концентрации горючего и разбавителя, $c_н^\circ$ и $c_в^\circ$ – величины НКПР и ВКПР горючего компонента, $c_г^\circ$ и $c_ф^\circ$ – концентрации горючего и разбавителя в точке флегматизации, $c_г^в$ и $c_ф^в$ – концентрации горючего и разбавителя в верхнепредельной смеси

ного метода расчета ВКПР смесей горючих газов и паров с негорючими. Данная задача решается в настоящей работе следующим образом.

Рассмотрим типичную кривую флегматизации горючего газа или пара негорючим (рисунок). Как показано в работе [10], верхняя ветвь кривой флегматизации может быть приближенно описана линейной зависимостью:

$$c_г = c_в^0 - \frac{c_в^0 - c_г^0}{c_ф^0} c_ф, \tag{3}$$

где $c_г$ – концентрация горючего на верхней ветви кривой флегматизации, соответствующая концентрации разбавителя $c_ф$; $c_в^0$ – величина ВКПР горючего компонента смеси; $c_г^0$ и $c_ф^0$ – концентрации горючего и разбавителя в точке флегматизации.

В бинарной смеси горючего и негорючего компонентов, для которой мы определяем НКПР и ВКПР, между мольными долями разбавителя $\mu_ф$ и горючего $\mu_г$ имеет место соотношение $\mu_ф = x\mu_г$, где x – параметр, характеризующий степень разбавления. Тогда, очевидно, при выпуске такой смеси в воздух между концентрациями горючего и негорючего компонентов будет соблюдаться соотношение:

$$c_ф = x c_г. \tag{4}$$

Решая систему уравнений (3) и (4) относительно $c_г$ и $c_ф$, получаем

$$c_г = c_в^0 \Big/ \left(1 + \frac{c_в^0 - c_г^0}{c_ф^0} x\right), \tag{5}$$

$$c_ф = \frac{c_в^0 x}{1 + (c_в^0 - c_г^0) x / c_ф^0}. \tag{6}$$

При этом величина ВКПР смеси горючего и негорючего газов $c_в$, равная сумме $c_г$ и $c_ф$, описывается выражением:

$$c_в = c_в^0 (1 + x) \Big/ \left(1 + \frac{c_в^0 - c_г^0}{c_ф^0} x\right). \tag{7}$$

Для расчетов по формуле (7) требуется знать величины $c_в^0$, $c_г^0$ и $c_ф^0$. Значение $c_в^0$ для горючего компонента, как правило, известно, в противном случае его можно рассчитать по методике работы [11]. Вычисление $c_г^0$ и $c_ф^0$ для органических горючих соединений, состоящих из атомов C, H, O, N, может быть выполнено по методу [8]. Однако формулы работы [8] напрямую неприменимы для горючих галогенуглеводородов, поэтому расчетные формулы для $c_г^0$ и $c_ф^0$ получим, исходя из основных положений расчетного метода [9].

Как известно [12], точкам флегматизации органических горючих веществ, состоящих из атомов C, H, O, N, химически инертными и термически стойкими при температуре пламени разбавителями (типа N_2 и CO_2), отвечают смеси, стехиометрические относительно сгорания до CO и H_2O, а адиабатическая температура горения при таком сгорании $T_{ад}$ составляет 1300—1400 K для различных горючих веществ. В работе [13] стехиометричность относительно сгорания до CO и H_2O в точках флегматизации распространена и на случай галогенсодержащих флегматизаторов. При сгорании галогенсодержащих горючих веществ в точках флегматизации трудно априори определить состав продуктов сгорания, что обусловлено сложным химическим механизмом горения такого рода соединений. Тем не менее для разработки расчетного метода условно примем, что и в случае галогенсодержащих горючих веществ смеси в точках флегматизации стехиометричны относительно сгорания CO и H_2O и $T_{ад}$=1400 K (такой прием использован в работе [8]). Кроме того, примем, что при сгорании тетрафторэтилена до CO образуется еще CF_4. Сравнение полученного таким образом расчетного метода с экспериментом позволит судить о правомерности сделанного предположения (по крайней мере, для поставленной задачи разработки расчетного метода).

Запишем, исходя из принятых выше допущений, уравнение энергетического баланса реакции горения при сгорании до CO:

$$n_C H_C' + \frac{n_F}{2} H_{F_2}' + \Delta_f H + \nu_ф H_ф' + 4{,}84\beta_{CO} H_в' = \frac{n_C}{2} H_{CO}^\circ + \frac{n_C}{2} H_{CF_4}^\circ - \beta_{CO} H_{O_2}^\circ + \nu_ф H_ф^\circ + 4{,}84\beta_{CO} H_в^\circ, \quad (8)$$

где n_C, n_F — число атомов C и F в молекуле горючего; H_C, H_{F_2}, $H_в$, H_{CO}, H_{CF_4}, H_{O_2} — абсолютные мольные энтальпии твердого углерода, фтора, воздуха, оксида углерода, тетрафторметана, кислорода; β_{CO}=0,5 — стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания тетрафторэтилена C_2F_4 до CO и CF_4; $\nu_ф$ — число молей разбавителя на 1 моль горючего в смеси в точке флегматизации; $H_ф$ — эффективная абсолютная мольная энтальпия разбавителя (с учетом термического распада при высоких температурах); $\Delta_f H$ — мольная теплота образования тетрафторэтилена.

Индексы ° и ′ относятся к $T_{ад}$=1400 K и исходной температуре горючей смеси. В соответствии с [8], имеем

$$H_ф^\circ - H_ф' = \gamma (H_в^\circ - H_в'), \quad (9)$$

где γ — параметр, характеризующий флегматизирующую способность разбивителя (см. комментарии к формуле (2)). Как показано в [8], уравнение (9), строго говоря, описывает случай химически инертных разбавителей, однако, параметр γ может быть введен и для разбавителей, обладающих ингибирующим действием (например, для бромсодержащих хладо-

нов). В этом случае параметр γ эмпирически описывает не только тепловые эффекты; но и повышение температуры пламени предельной смеси при ингибировании. Значение γ, использованное в настоящей работе, найдено по экспериментальным данным других исследователей в работе [8].

Решая уравнение (8) относительно $\gamma_ф$, вычисляем величины $c_г^\circ$ и $c_ф^\circ$ по формулам [10]:

$$c_г^\circ = 100/(1+4{,}84\beta_{CO}+\nu_ф), \qquad (10)$$

$$c_ф^\circ = 100\nu_ф/(1+4{,}84\beta_{CO}+\gamma_ф). \qquad (11)$$

Результаты расчета величин ВКПР по формуле (7) представлены в таблице. При вычислениях принято, что $c_в^\circ = 50$ об.% [9]. Наблюдается относительно неплохое согласие расчетных и экспериментальных данных (относительная средняя квадратическая погрешность расчета составляет 11%). Кроме того, следует отметить возможность предсказания отсутствия КПР у парогазовых смесей. Действительно, если параметр x в формуле (4) отвечает прямой на рисунке, не имеющей точек пересечения с кривой флегматизации (т. е. $x \geqslant c_ф^\circ/c_г^\circ$), то заданная смесь горючего и негорючего веществ не имеет КПР в воздухе. Аналогичным образом отсутствие КПР можно установить и с помощью потенциала горючести [14].

Список литературы

1. *Кривулин В. Н., Шебеко Ю. Н., Павлова В. Л. и др.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1745.
2. *Coward H. F., Jones G. W.* Limits of Flammability of Gases and Vapors. Bulletin 503. Bureau of Mines. Washington, 1952.
3. *Zabetakis M. G.* Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors. Bulletin 627. Bureau of Mines. Washington, 1965.
4. *Баратов А. Н.* // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. № 3. С. 276.
5. *Баратов А. Н.* // Там же. 1976. Т. 21. № 4. С. 369.
6. *Кудрявцев Е. А., Кривулин В. Н., Баратов А. Н., Бабкин В. С.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1982. С. 98.
7. ГОСТ 12.1.044-84. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
8. *Шебеко Ю. Н., Иванов А. В., Ильин А. Б.* // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 4. С. 31.
9. Hozardous Chemical Data. Book № 49. National Fire Protection Association, 1975.
10. *Шебеко Ю. Н., Зверев Е. Н.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1981. С. 31.
11. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов (руководство). М.: ВНИИПО, 1985.
12. *Maček A.* // Combustion Science and Technology. 1979. V. 21. № 1/2. P. 43.
13. *Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я.* // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 6. С. 130.
14. *Монахов В. Т.* Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.

Поступила в редакцию
24.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 542.973

© 1991 г.

Логинов А. Ю., Вишнецкая М. В., Воскобойников Т. В., Косолапова А. П., Иконников И. А.

ФОРМИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ЖЕЛЕЗА В ФЕРРИСИЛИКАТАХ

I. ИЗУЧЕНИЕ Na-ФОРМ ПЕНТАСИЛОВ МЕТОДОМ ЭПР

Методом ЭПР-спектроскопии исследованы пара- и ферромагнитные состояния железа в Na-формах феррисиликата со структурой пентасила и влияние на них окислительных, восстановительных и термопаровых обработок. Установлено, что эти состояния стабилизируются на внешней поверхности высококремнеземных цеолитов в виде отдельных октаэдрически координированных ионов Fe^{3+}, их ассоциатов со слабым и сильным спин-обменным взаимодействием в тонком поверхностном слое и гидратированных поверхностных соединений, включающих ОН-группы и молекулы воды.

Изучение роли переходного металла в формировании активной поверхности модифицированных цеолитов является важной задачей кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа. В работе [1] была продемонстрирована определяющая роль внерешеточных состояний примесного железа в цеолитах типа NaY в гидрировании олефинов. Несмотря на многочисленные исследования железосодержащих цеолитов различными методами, роль атомов железа в формировании структуры и активных центров, особенно пентасилов, остается неясной. В связи с этим в данной работе методом ЭПР изучена серия железосодержащих пентасилов и других силикатов, отличающихся как структурой, так и химическим составом.

В работе были исследованы образцы ферри- и алюмосиликатов, содержание железа и алюминия в которых варьировалось от 0,01 до 2,8 и от 0,03 до 1,4 масс.% соответственно. Кроме того были изучены содержащие железо некоторые природные слоистые силикаты (монтмориллонит, каолинит) и оксиды кремния и скандия, модифицированные железом (1—5 масс.%), которое вводилось либо пропиткой силикагеля раствором нитрата железа, либо соосаждением гидроксидов аммиаком.

Все образцы подвергали прокаливанию в токе сухого воздуха с постепенным подъемом температуры до 550° С, вакуумированию или термопаровой обработке в токе влажного воздуха при 550° С в течение 2 ч. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре JES — 3BS — Q в *X*-диапазоне (λ=3,2 см) при —196 и 20° С. Определение параметров спектра проводили путем сопоставления с эталонами: ДФПГ и Mn/MgO.

В спектрах ЭПР железосодержащих цеолитов типа пентасил, в которых железо присутствовало в виде неконтролируемой примеси или введено перед гидротермальной кристаллизацией (80—90% кристаллической фазы), в зависимости от условий обработки наблюдались несколько сигналов, опи-

санных и другими исследователями [1—11], с g-факторами ~4,3 (сигнал I), ~2,0 (сигнал II) и ~2,3 (сигнал III).

Форма линии сигнала I в низкополевой части спектра Na-формы железосиликатов зависит от условий обработки цеолитов. В исходном гидратированном образце после кратковременного вакуумирования при 20° С наблюдается спектр, в котором кроме центрального сигнала с $g \simeq 4{,}3$, и шириной 200—250 Гс (изменяется с концентрацией Fe) становятся заметны дополнительные компоненты, особенно при 20° С, когда значительно ослабляется интенсивность центрального сигнала (рис. 1, *а*). Более сильная температурная зависимость, по сравнению с законом Кюри, интенсивности сигнала с $g \simeq 4{,}3$ характерна для большинства исследованных железосодержащих образцов. Прогрев Na-формы феррисиликатов при 400° С, особенно в присутствии воды, приводит к резкому возрастанию интенсивности линий с $g \simeq 3{,}8$ и 5,2 (рис. 1, *б*). Наоборот, дегидратация образцов в вакууме при 550° С сопровождается уменьшением интенсивности боковых компонент и ростом центрального сигнала. Именно такой формы сигналы наблюдались в большинстве цеолитов, алюмосиликатов, стекол [1—5] (рис. 1, *в*) и были отнесены авторами к изолированным ионам Fe^{3+}, изоморфно замещающим кремний в тетраэдрических позициях.

Наблюдаемые изменения формы линии спектров цеолитов типа пентасил (переход от спектра I*а* к спектру I*в*) при дегидратации образцов были обратимы и при последующей адсорбции воды при 20° С можно было вернуться к спектру I*а*, а при адсорбции воды при 400° С (с откачкой ее или без) к спектру I*б*. В этом случае сигнал с $g \simeq 4{,}3$ значительно уменьшается по интенсивности и одновременно растут дополнительные компоненты в низкополевой и высокополевой частях спектра (3,8; 5,2 и 8,6), наблюдаемые и после длительной дегидратации цеолитов и их аморфных предшественников, не прошедших гидротермальной обработки (рис. 1, *г*). В последнем случае сигналы не претерпевали изменения ни при каких условиях обработки, вероятно из-за недоступности ионов Fe^{3+} для адсорбированных молекул.

Появление дополнительных компонент в низкополевой части спектра I наблюдалось и на образцах, в которых ионы Fe^{3+} локализуются в октаэдрических позициях: слоистые силикаты со структурой монтмориллонита и каолинита, слоистый гидроксид-оксид скандия со структурой γ-ScO(OH), в которых ионы Fe^{3+} замещают алюминий или скандий в ромбически искаженных октаэдрических позициях [12, 13]. На рис. 1, *д*, *е*, *ж* представлены спектры ЭПР этих образцов, для каждого из которых проявляется набор линий по обе стороны от центральной линии $g \simeq 4{,}3$, положение и интенсивность которых зависят от условий обработки. Разрешение дополнительных компонент в низкополевой части спектра ЭПР начинает проявляться и в модифицированном железом силикагеле после прокаливания при 800° С (рис. 1, *з*). В железосодержащем силикагеле методом электронной спектроскопии также обнаружены октаэдрические состояния ионов железа [14]. Вероятно, в прокаленном силикагеле формируются силикатные структуры, поскольку высокотемпературное прокаливание смеси оксидов ($\geqslant$800° С), приводит к синтезу слоистых силикатов, так же как и низкотемпературная гидротермальная обработка [15].

Для железосодержащих цеолитов общая интегральная интенсивность сигнала в области $g \simeq 4{,}3$ составляла ~10% от всего количества железа в образцах. Другой сигнал, наблюдавшийся на железосиликатах, симметричный сигнал типа II с $g \simeq 2{,}0$ и $\Delta H = 500 \div 400$ Гс, имел наибольшую интенсивность в исходном гидратированном состоянии или после адсорбции

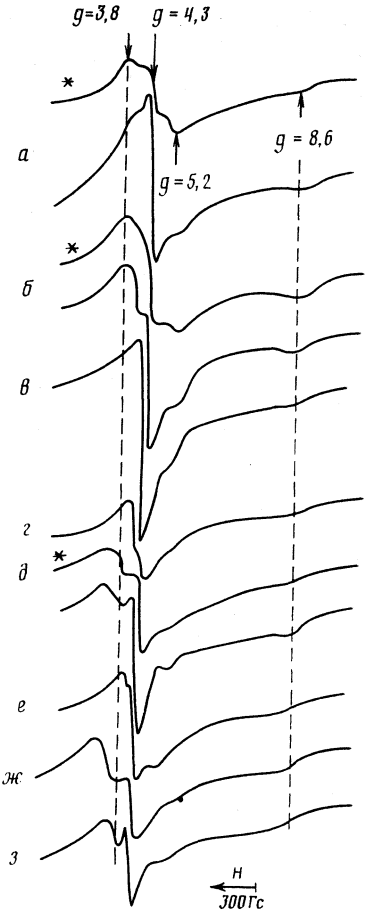


Рис. 1

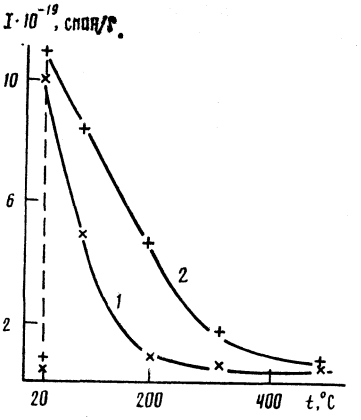


Рис. 2

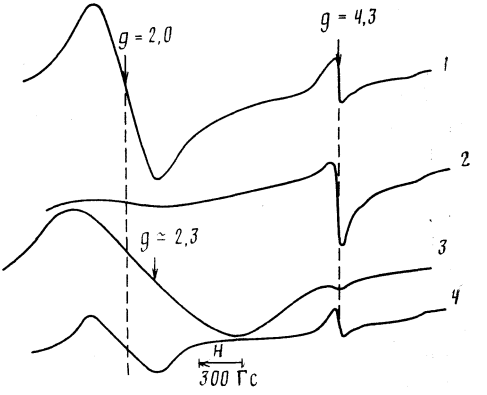


Рис. 3

Рис. 1. Спектры ЭПР железосодержащих образцов (сигналы типа I): феррисиликата (2,7 масс.% Fe) после адсорбции воды при 20 (*а*), 400° С (*б*) и после дегидратации в вакууме при 550° С (*в*); аморфного образца, не прошедшего гидротермальной обработки (2,7 масс.% Fe) (*г*); гидроксид-оксида Fe—Sc полученного прокаливанием на воздухе при 300° С соосажденных гидроксидов (5 масс.% Fe) (*д*); природных слоистых силикатов каолинита (*е*) и монтмориллонита (*ж*), вакуумированных при 20° С; железосодержащего силигакеля (1 масс.% Fe) после прокаливания на воздухе при 800° С (*з*). Температура измерения −196° С и 20° С (спектры отмечены звездочкой)

Рис. 2. Кривые изменения интегральной интенсивности сигнала II при адсорбции (пунктир) и термодесорбции в вакууме (нагрев ступенчатый) молекул воды (*1*) и аммиака (*2*) при p=2 кПа на феррисиликате (2,7 масс.% Fe)

Рис. 3. Спектры ЭПР феррисиликата (2,7 масс.% Fe) в исходном гидратированном состоянии (*1*), после дегидратации в вакууме при 550° С (*2*), после термопаровой обработки и дегидратации в вакууме при 550° С (*3*) и последующей адсорбции воды при 20° С, p=2 кПа (*4*). Температура регистрации −196° С

молекул воды при 20° С (≃2 кПа) на дегидратированных при 550° С образцах. При нагревании образцов происходила десорбция паров воды и наблюдалась обратная картина — уменьшение интенсивности сигнала II (рис. 2, кривая 1). При адсорбции тщательно осушенного пиридина на дегидритированных образцах при 20° С также наблюдалось появление сигнала II, интенсивность которого медленно возрастала в ходе адсорбции и достигала наибольшей величины через несколько часов. Десорбция пиридина также приводила к гибели сигнала II, однако в этом случае наблюдалось смещение кривой уменьшения интенсивности сигнала в высокотемпературную область (рис. 2, кривая *2*), причем полное исчезновение сигнала при ступенчатом подъеме температуры десорбции пиридина наблюдалось при ~350° С, в то время как для воды при ~200° С.

Максимальная интенсивность сигнала II на гидратированных цеолитах достигала ~50% от общей концентрации железа и восстанавливалась в цикле дегидратация (550° С) — гидратация (20° С). Однако после длительной термопаровой обработки (550° С) наблюдалось необратимое падение интенсивности сигналов I и II и появление широкой интенсивной линии с $g \simeq 2{,}3$ и $\Delta H \simeq 1{,}5$ кГс (сигнал типа III) (рис. 3, спектры *1—4*). Адсорбция воды или пиридина (20° С) на образцах, подвергнутых обработке паром, лишь частично возвращает образцы в исходное состояние (рис. 3, спектр *4*). Еще значительнее эти необратимые изменения в спектрах ЭПР наблюдаются на Н-формах, цеолитов, содержащих железо в слоистых силикатах (монтмориллонит и каолинит), на которых интенсивность сигналов I и II уменьшается в несколько раз, а сигнал типа III становится основным и в дальнейшем не изменяется. Сигнал III наблюдался также на цеолите NaY [1] и $Fe-SiO_2$ после восстановительной обработки в водороде (550° С) и реокисления образцов. Такая же восстановительная обработка Fe-силикатов приводила лишь к обратимому падению интенсивности сигнала типа I и реставрации его после реокисления.

Полученные данные позволяют по-новому представить состояния железа в высококремнистых цеолитах и рассмотреть вопрос его распределения. В большинстве работ по алюмосиликатам, стеклам и цеолитам [1—11], где железо находится в качестве неконтролируемой примеси или введено при синтезе, всегда отмечалось присутствие сигнала с $g \simeq 4{,}3$ в области низких полей. Однако убедительных данных об отнесении его к Fe^{3+}, изоморфно замещающим атомы решетки, не приводилось. Сигнал типа I наблюдается и на некристаллических образцах, не прошедших гидротермальной обработки, и на цеолитах с добавками хлорида железа [6] и в ряде образцов, в которых не образуется тетраэдрических позиций для стабилизации ионов Fe^{3+} (рис. 1, спектры *д*, *е*, *ж*). Обнаруженные в данной работе изменение формы линии ЭПР в низких полях и появление набора сигналов, изменяющих положение и интенсивность по отношению к центральному сигналу ($g \simeq 4{,}3$) в зависимости от условий обработки цеолитов, свидетельствуют об изменении симметрии окружения ионов Fe^{3+}, характерного для октаэдрических позиций и внерешеточных состояний железа.

Действительно искажение тетраэдрической координации Fe^{3+} от ромбической к более низкой симметрии поля не должно было бы отражаться на положении резонансной линии с $g \simeq 4{,}3$ [16]. Для октаэдра только при предельном ромбическом искажении симметрии, когда параметры начального расщепления кристаллическим полем ромбической (E) и аксиальной симметрии (D) имеют отношение $\lambda = E/D = 0{,}33$, создается двойственность в отнесении, так как g-фактор тоже характеризуется линией со значением 4,3. Во всех остальных случаях для эквивалентных низкосимметрич-

ных октаэдрических позиций регистрируется набор дополнительных линий [4, 17]. Кроме того в ряде работ было показано, что для ионов Fe^{3+}, где тетраэдрическая координация действительно реализуется [16, 18], наблюдаются небольшие начальные расщепления спиновых уровней, не превосходящие энергию используемого излучения $h\nu$ (D, $E<h\nu$), и сигналы наблюдаются не в слабых магнитных полях ($g\simeq4{,}3$), а вблизи значений g свободного электрона. Обнаруженная при гидратации — дегидратации феррисиликатов трансформация линий в спектре ЭПР от почти синглетной (рис. 1, *в*) к мультиплетной линии (1, *а* и 1, *б*) ($g\simeq3{,}8$; 4,3; 5,2; 8,6), параметры которой близки к параметрам спектров ромбически искаженных октаэдрических ионов Fe^{3+} (рис. 1, *ж*, *е*, *д*), также указывает на октаэдрическое искажение ионов, изменяющееся от моноклинного до ромбического, что соответствует изменению величины λ от 0,33 до ~0,2. Вероятно, в исходных феррисиликатах в результате синтеза формируются внерешеточные фрагменты гидратированных октаэдрических состояний ионов Fe^{3+}, сходные по строению с ионами железа в слоистых силикатах и ромбически искаженных гидроксид-оксидах железа и скандия. В результате дегидратации феррисиликатов ионы железа переходят в более низкосимметричные и, возможно, неоднородные состояния, для которых наибольшую интенсивность имеет центральный переход с $g\simeq4{,}3$.

Сигнал типа III с характерным уширением и сдвигом g-фактора от температуры, аномально высокой концентрацией центров ($>10^{21}$ спин/г) следует, в соответствии с литературными данными [1, 4, 12], отнести к ферромагнитным упорядоченным ионам железа. Сигнал III наблюдался также на внешней поверхности цеолитов типа NaY и железосодержащих нанесенных оксидных катализаторах в результате окислительно-восстановительной обработки, приводящей к агрегации сверхпарамагнитных частиц оксидов железа размером более 10 Å [1]. Внутри каналов высококремнистых цеолитов с заметно меньшим диаметром пор могут располагаться (из геометрических соображений) только одномерные цепочки октаэдрических ионов железа, которые не могут быть ферромагнитными. Однако для цеолитов, содержащих малое количество железа (и при кратковременных паровых обработках, когда сигнал III не столь интенсивен), в спектре отсутствуют изменения положения и ширины линии в зависимости от температуры измерения ($g\simeq2{,}3$ и $\Delta H\simeq1{,}5$ кГс), определяющиеся эффектом магнитной кристаллической анизотропии [19].

Обнаруженная неизменность формы линии сигнала III может быть связана с нарушением объемных характеристик оксидных частиц железа в результате их малых размеров или слоистого двухмерного их расположения на поверхности. Образование слоистых поверхностных соединений железа в феррисиликатах, обработанных паром, подтверждается аналогичным явлением в слоистых силикатах (монтмориллонит, каолинит) и доступностью ферромагнитных ионов железа для адсорбированных молекул воды и пиридина. Резкое падение интенсивности сигнала III при адсорбции полярных молекул и одновременное появление сигналов I и II (рис. 3, спектры *3*, *4*), вероятно, связано с уменьшением спин-обменных взаимодействий, нарушением ферромагнитной упорядоченности ионов и появлением слабо взаимодействующих ионов Fe^{3+}, координирующих молекулы воды и пиридина. По мере роста интенсивности сигнала III при термопаровой обработке происходит дальнейшая агрегация оксидных частиц железа с характерным эффектом магнитной кристаллической анизотропии и малой концентрацией изолированных и слабо взаимодействующих ионов (сигналы I и II).

Локализацию части ионов Fe^{3+} (до 50%) внутри каналов цеолита в виде координационно-ненасыщенных ион-обменных катионов (сигнал II) можно было бы представить, если не учитывать процесса взаимодействия полярных молекул со слоистыми оксидными частицами на внешней поверхности, считать не связанными процессы появления координационно-связанных с молекулами воды ионов Fe^{3+} и нарушения ферромагнитных взаимодействий в поверхностных оксидах железа. Вероятно, все же взаимодействие с полярными молекулами воды объясняется известной способностью микрочастиц оксидов железа в слоистых структурах гидратироваться с внедрением в поверхностные соединения и нарушением магнитных взаимодействий, так что неупорядоченные гидратированные ионы наблюдаются как парамагнитные комплексы ионов Fe^{3+}.

Таким образом полученные спектральные данные на высококремнистых цеолитах показывают, что ионы железа локализуются в нескольких внерешеточных позициях, отличающихся симметрией окружения, пространственным расположением, характером магнитных взаимодействий, а также числом гидроксильных групп и координационно-связанных молекул воды. Установлено, что в процессе паровой обработки происходит формирование более упорядоченных агрегированных оксидных соединений железа, сходное с генезисом железосодержащих слоистых силикатов.

Список литературы

1. *Топчиева К. В., Шахновская О. Л., Логинов А. Ю.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 319, 325.
2. *Ионе К. Г., Вострикова Л. А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 393.
3. *Харламов Г. В., Романников В. Н., Кузнецов В. И. и др.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1182.
4. *Калинина М. Г., Полубояров В. А., Курина Л. Н. и др.* // Изв. вузов. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 29. № 7. С. 69.
5. *Wichterlova B.* // Zeolites. 1981. № 1. P. 181.
6. *Kucherov A. B., Slinkin A. A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 2. P. 864.
7. *Ratnasamy P., Borade R. B., Shivasanker et al.* // Acta Phys. Chem. 1985. V. 31. № 1. P. 137.
8. *Kustov A. M., Kazanskij V. B., Ratnasamy P.* // Zeolites. 1987. V. 7. № 1. P. 79.
9. *Lunsford J. M.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 7. P. 2617.
10. *Derouane E. G., Metsdegh M.* // J. Catal. 1974. V. 33. № 1. P. 169.
11. *Wichterlova B., Kubelkova L., Novakova J. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1982. V. 12. № 1. P. 143.
12. *Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1488.
13. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 370.
14. *Воробьев В. Н., Хасанов Ф. Н., Свенцинский Е. С. и др.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 1084.
15. *Розенгарт М. И., Вьюнова Г. М., Исагулянц Г. В.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 204.
16. *Wickman H., Klein M., Shirlus D.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 6. P. 2113.
17. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. С. 97.
18. *Weiner H., Lunk H. J., Stösser R.* // Z. Allgem. Chem. 1989. B. 572. S. 164.
19. *Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Соснин В. М. и др.* // Физика твердого тела. 1983. № 11. С. 3256.

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

Поступила в редакцию
8.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 535.343,537.63

© 1991 г.

Березин М. В., Зацепина Г. Н., Киселев В. Ф., Салецкий А. М.

ВОДА И ЛЕД КАК РЕВЕРСИВНЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ СРЕДЫ

Проанализированы результаты исследований влияния слабых переменных магнитных полей на водные системы. Рассмотрен возможный механизм воздействия таких полей на воду. Показана возможность использования водяной матрицы в качестве хранителя и передатчика информации.

Сам факт влияния магнитных полей на биологические системы в настоящее время не вызывает сомнения. Подавляющее число исследований в этой области проводилось в сравнительно больших полях ($\geqslant$0,1 Тл), менее изучены явления в слабых полях, сравнимых с геомагнитным $H_{\text{гео}}$. Однако основной вопрос магнитобиологии — механизм действия поля на биологический объект — остается до сих пор открытым [1]. Столь же неопределенны наши знания и о физическом механизме действия электромагнитных волн СВЧ-диапазона. Отмечаются [1] эффекты, связанные с действием поля на пара- и ферромагнитные включения в клетках, с ориентацией частиц в неоднородном поле из-за анизотропии их магнитной восприимчивости, а также спиновые эффекты, на которых мы остановимся ниже. Обсуждается роль информационных взаимодействий в магнитных эффектах, однако само это понятие не расшифровывается. Такое положение объясняется сложным строением биологической системы и многообразием протекающих в ней физико-химических процессов.

Некоторые исследователи предполагают, что магнитные эффекты в биологии связаны с кооперативными явлениями в воде, содержащейся в любом организме, а также с действием полей на растворенные в ней ионы. К сожалению, информация о влиянии слабых магнитных полей на чистую воду в литературе до последних лет отсутствовала [1]. Недавно в [3—5] был обнаружен ряд принципиально новых резонансных явлений при воздействии слабых переменных модулированных магнитных полей (ПММП) на чистую воду и лед, а также «память» водных систем к таким воздействиям. Все эксперименты в [3—5] проводились с би- и тридистиллированной водой ($\varkappa=2\cdot10^{-6}\div7\cdot10^{7}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) и поликристаллическим льдом, приготовленным на их основе. В настоящей работе мы попытаемся проанализировать возможную природу указанных явлений, что может быть первым шагом к пониманию механизма разнообразных магнитобиологических эффектов в слабых полях.

[1] В связи с технологическими задачами широко изучались магнитные эффекты в технических водах при больших полях [2], на которых мы останавливаться не будем.

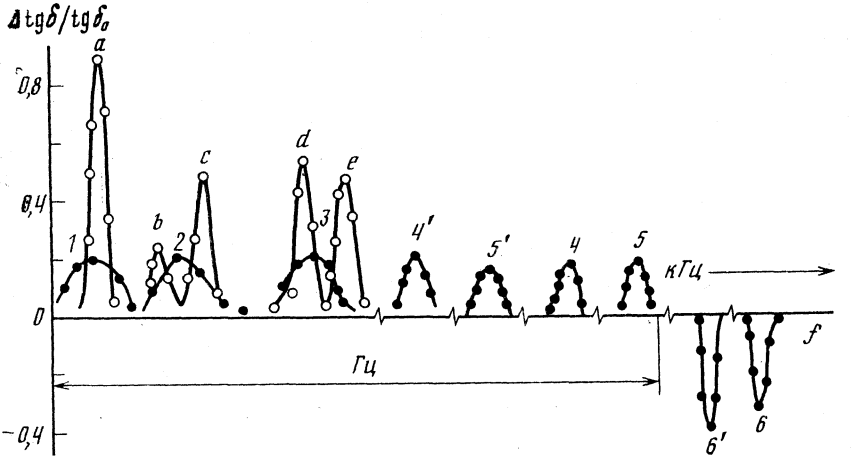


Рис. 1. Относительные изменения tg δ для H_2O (*1–6*), D_2O (*4′–6′*) и льда H_2O (*a–e*) в зависимости от частоты переменного магнитного поля H=0,08 А/м

О первичном механизме воздействия ПММП на воду. Напряженность ПММП равна $\bar{H}=H_0+H\cos 2\pi ft$.

В [3–5] установлено, что после длительного (часы) выдерживания воды (293 К) и льда (268 К) в модулированном геомагнитном поле ($H_0=H_{\text{гео}}$, где $H_{\text{гео}}$ – нормальная составляющая этого поля) при строго фиксированном соотношении между амплитудой поля H и его частотой f наблюдаются экстремальные изменения их диэлектрических потерь tg δ. В качестве примера на рис. 1 и в таблице приведены относительные изменения $\Delta\,\text{tg}\,\delta=\text{tg}\,\delta_0-\text{tg}\,\delta_{\text{н}}$ ($\text{tg}\,\delta_0$ – потери до включения поля) при H= =0,08 А/м. Соответствующие резонансные частоты $f_{\text{рез}}$ приведены в таблице. Измерения tg δ проводились как в области 100 кГц, так и 160 МГц [3–6].

Оказалось, что при тех же $f_{\text{рез}}$, при которых наблюдаются максимумы $\Delta\,\text{tg}\,\delta/\text{tg}\,\delta_0$, возникают экстремальные изменения и ряда других макроскопических параметров воды [3–6]: электропроводности $\varkappa$ (на частоте 20 кГц), теплопередачи χ и pH. Вода, обработанная при $f_{\text{рез}}$, замерзала при существенно более низких температурах, чем исходная [3, 4].

Значения частот ($f_{\text{рез}}$, Гц) переменных магнитных полей, соответствующих максимальному изменению Δtg δ для жидких H_2O, D_2O и льда H_2O

Максимум	H_2O	D_2O	Максимум	Лед
1	$1{,}4\cdot10^{-2}$	–	a	$1{,}4\cdot10^{-2}$
2	$4\cdot10^{-2}$	–	b	$3{,}2\cdot10^{-2}$
3	$7{,}8\cdot10^{-2}$	–	c	$4{,}5\cdot10^{-2}$
4	1,54	–	d	$7{,}2\cdot10^{-2}$
5	4,4	0,65	e	$8{,}3\cdot10^{-2}$
6	2494	3813		

Примечание. Для максимума 5 в случае H_2O и D_2O значение $H_0=21H_{\text{гео}}$ и $10{,}6H_{\text{гео}}$ соответственно; для остальных максимумов $H_0=H_{\text{гео}}$.

Многие исследователи считают, что все магнитные эффекты в воде имеют примесное происхождение, в чистой диамагнитной воде они невозможны. Детальные эксперименты [3, 7] с введением самых различных примесей (ионов и газов) не подтверждают этого. При полях $H>12{,}3$ А/м примеси лишь на единицы процентов изменяли параметры экстремумов, при $H=0{,}08$ А/м в пределах точности методик они вообще не влияли. Все наблюдаемые в [3—7] изменения свойств воды под воздействием ПММП связаны с возмущением собственной протонной подсистемы воды и льда [2]. Экстремальные изменения $\mathrm{tg}\,\delta$ во льду выражены более ярко, чем в жидкой воде (рис. 1).

В принципе ПММП может влиять: 1) на динамику движения заряженных частиц H^+ и OH^-, продукты гетеролитической диссоциации молекул $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, а также более тяжелых частиц, возникающих при взаимодействии H^+ и OH^- с нейтральными молекулами: H_3O^+, $2H_2O+H^+$ и т. д. [3—5] (В случае льда такими центрами являются заряженные дефекты Бьеррума. Заметим, что некоторые из протоносодержащих комплексов были обнаружены спектроскопически.); 2) на спиновую систему протонов и протоносодержащих группировок [5, 6, 8]. В случае паров H_2O в [9] прямыми спектроскопическими данными доказано, что $^1/_4$ часть всех молекул находится в диамагнитном пара-состоянии — спины протонов антипараллельны, и $^3/_4$ — в орто-состоянии — спины параллельны.

Остановимся, в первую очередь, на динамике движения заряженных частиц. В классическом приближении в постоянном магнитном поле на свободно движущийся протон действует сила Лоренца, которая искажает траекторию частицы и уменьшает вероятности ее переходов вдоль бернал-фаулеровской цепочки водородных связей [10]. В ПММП орбиты иона H^+ будут совершать нутации [8]. Сложный характер движения заряженных ионов H^+ и OH^-, нелинейно взаимодействующих с цепочкой, описывается в [11] как движение солитона (кинк и антикинк). Влияние ПММП на динамику заряженных частиц подтверждается зависимостью $f_{\text{рез}}$ от их массы, при переходе от H_2O к D_2O отношение резонансных частот $f_{\text{рез}}(H_2O)/f_{\text{рез}}(D_2O)$ равно отношению масс D^+ и H^+ — экстремумы 4 в таблице. Аналогичный изотопический сдвиг наблюдался и в экспериментах по переохлаждению воды [4]. Если принять, что самый высокочастотный максимум 4 соответствует движению H^+, то отношение обратных величин $f_{\text{рез}}$ для максимумов 1—4 близко к отношению масс H^+ к массам упомянутых выше тяжелых протоносодержащих частиц (H_3O^+ и др.) [5, 6, 8].

Однако ряд экспериментальных фактов трудно объяснить в рамках такой динамической модели. Равновесная концентрация заряженных частиц очень мала и убывает с ростом массы ($\sim 10^{-7}$ и ниже от числа молекул H_2O). В то же время амплитуды максимумов 1—4 на рис. 1 и максимумов χ в [3] оказываются близкими; мало отличаются и кинетики установления их стационарных значений после включения поля [3, 4]. Рассматриваемая модель не может также объяснить существования критической напряженности постоянной слагающей (H_0) ПММП: $H_{\text{кр}}=800$ А/м, что близко к величине константы диполь-дипольного взаимодействия спинов в молекуле (H_2O). Выше $H_{\text{кр}}$ все магнитные эффекты уменьшаются и при $H_0 \geqslant$ $\geqslant 1350$ А/м исчезают [6, 8]. Для D_2O значение $H_{\text{кр}} \simeq 42$ А/м.

Все это указывает на важную роль спинов в наблюдаемых магнитных эффектах. При изучении зависимостей $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ (H_0) для H_2O и D_2O были

---

[2] Влиянием электрического поля E в этом случае можно было пренебречь ($E \leqslant 10^{-12}$ В/м).

обнаружены при $H_{кр}$ экстремумы (5 и 5′), для которых отношение $f_{рез}(H_2O)/f_{рез}(D_2O)$ уже не равнялось отношению масс (2), а оказалось близким к отношению их гиромагнитных отношений $\gamma_H/\gamma_D=6{,}5$. Далее исследовано изменение $\Delta \operatorname{tg}\delta$ в условиях ЯМР: $2\pi f_{рез}^{ЯМР}=\gamma H_0$(при $H=0{,}08$ А/м$\ll H_0=H_{рез}$) и впервые обнаружено [8] резонансное изменение макроскопических свойств воды ($\operatorname{tg}\delta$) — H_2O и D_2O — при длительном воздействии на них (часы) резонансного поля — экстремумы 6 и 6′, для которых $f_{рез}(H_2O)/f_{рез}(D_2O)=\gamma_H/\gamma_D$. Следует заметить, что в этих экспериментах ампулу с водой ориентировали вдоль нормальной составляющей H и пренебрегали вкладом горизонтальной составляющей. Не исключено, что дальнейший учет этой составляющей прольет свет и на происхождение более низкочастотных максимумов на рис. 1 [12].

Недавно в [12] предложена непротиворечивая модель магнитных эффектов в воде, основанная на предположении о существовании орбитальных состояний протонов, частично делокализованных внутри шестичленных колец, образованных атомами кислорода в гексагональной структуре льда I. Число спиновых резонансов в этой модели будет зависеть от числа орбитальных состояний. В слабых полях ($\sim H_{рез}$) величины $f_{рез}$ оказываются весьма чувствительными к изменению спин-орбитальной связи и радиуса орбиты, что объясняет возможность возникновения ряда экстремумов физических свойств, зависимости $f_{рез}$ от массы H и D, а также отмеченное выше влияние парамагнитных примесей, в частности кислорода, на параметры экстремумов[3]. В принципе эта модель может объяснить происхождение величины $H_{кр}=800$ А/м, выше которой спины протонов ведут себя как некоррелированные системы.

Структурные изменения, вызванные ПММП в воде. Созданные ПММП возмущения протонной подсистемы воды сопровождаются нарушением водородных связей. Накапливаясь (часы) они через ряд промежуточных метастабильных состояний приводят к перестройке всей сетки водородных связей воды и изменению ее энтропии, что проявляется в наблюдаемых экстремумах ее макроскопических свойств: $\operatorname{tg}\delta$, $\varkappa$, χ и др. [3—8]. Заметим, что различный знак изменения $\Delta\operatorname{tg}\delta$ для максимумов *1—5* и *6* на рис. 1 не исключает возможности возникновения двух конечных типов структур воды. Отрицательный знак изменения $\Delta\operatorname{tg}\delta$ наблюдался и при частичной компенсации $H_{рез}$ [3, 4].

Прямое доказательство нарушения сетки водородных связей дали измерения разности оптической плотности в полосе поглощения слабоконцентрированных водных растворов красителя Р6Ж $\Delta D=D_0-D_H$, где D_0 и D_H значения плотности до и после воздействия ПММП [5]. При тех же $f_{рез}$, при которых наблюдались максимумы $\Delta\operatorname{tg}\delta$ (рис. 1), имели место экстремумы ΔD. Рост ΔD при данных $f_{рез}$ объясняется разрушением димеров молекул Р6Ж, связанных водородной связью. Это подтверждается и разгоранием флуоресценции молекул Р6Ж.

Независимое доказательство структурных изменений в воде после действия резонансного ПММП вытекает из исследований светорассеяния методом корреляционной спектроскопии [14]. В исходной воде (той же, в которой изучались резонансы $\operatorname{tg}\delta$) были обнаружены флуктуации светорассеяния с крайне большими (2—7 мин) значениями периода (рис. 2). Модельные оценки показывают, что размеры областей оптической неод-

[3] Недавно в [13] предположено, что все свойства активированной воды связаны с присутствующими в ней радикалами кислорода. Согласно нашим экспериментам с слабыми ПММП, примеси оказывают лишь слабое возмущающее влияние на параметры экстремумов.

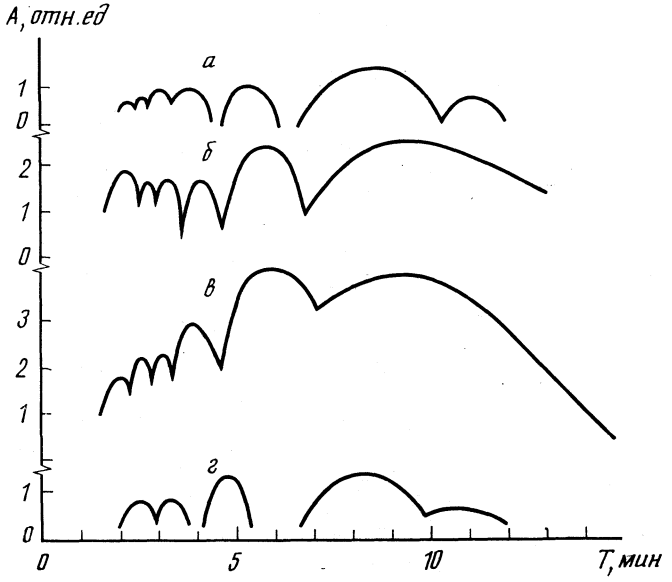


Рис. 2. Гармоники флуктуаций светорассеяния воды до (*а*) и после выдерживания в модулированном геомагнитном поле (H=12,3 А/м, $f_{рез}$=156,5 Гц) в течение 60 (*б*), 90 (*в*) и 120 мин (*г*); (T – период флуктуаций)

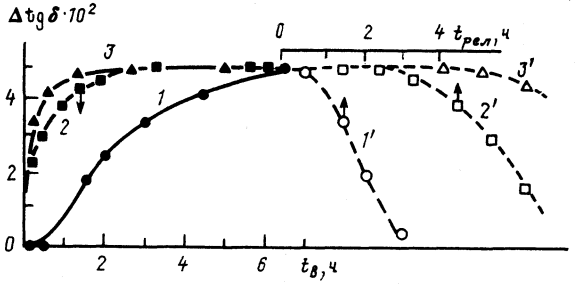


Рис. 3. Зависимости изменения tg δ для H_2O от $t_в$ (*1–3*) и $t_{рел}$ (*1′–3′*): $H_0=H_{гео}$ – максимум 4 (*1*, *1′*): $H_0=H_{кр}$ – максимум 4 (*2*, *2′*): $H_0=H_{кр}$ – максимум 5 (*3*, *3′*)

нородности, ответственных за рассеяние света, могут достигать 10 мкм. Эти данные согласуются с предлагаемыми в литературе кластерными моделями воды – «мерцающие кластеры» [15]. Добавка к воде небольших (1–3%) количеств спирта и ацетона, влияющих на сетку водородных связей, сопровождалась уменьшением периода флуктуаций. К таким же результатам приводило насыщение воды кислородом.

Интересно отметить, что гипотеза кластеров вытекает и из анализа ИК-спектров воды. Согласно [16], протоны в кластерах совершают синхронные переходы, обусловливающие появление в ИК-спектрах либрационных колебаний с частотами 60÷1000 $см^{-1}$. Дисперсионные взаимодействия осциллирующих протонов дают сравнимый с энергией водородной связи вклад в межмолекулярные взаимодействия в воде.

После воздействия на воду резонансного ПММП ($f_{рез}$=156 Гц и H= =12,3 А/м) наблюдалась заметная трансформация спектра флуктуаций (рис. 2). Вид спектра существенно зависел от времени ($t_в$) выдержки воды в ПММП. После выключения поля спектр постепенно преобразовывался

в исходный (до включения поля). Эффект влияния ПММП на периоды гармоник (рис. 2) трудно объяснить анизотропией диамагнетизма кластеров [1]. Против этого свидетельствуют также большие времена релаксации (часы) спектра флуктуаций к исходному после выключения поля. Все изменения в спектре воды отсутствовали при воздействии на нее ПММП вдали от $f_{рез}$.

Помимо оптической неоднородности вода должна обладать и магнитной гетерогенностью, связанной с присутствием в ней как *пара-*, так и *орто*-молекул. Пока нам известно, как протекает спин-конверсия в жидкой воде, как перераспределяются в сетке водородных связей и в кластерах пара- и орто-молекул, каковы роль ПММП в лабрационно-вращательных движениях молекул и его влияние на потенциальные барьеры, ограничивающие эти движения [15]. Выяснение этих вопросов сделает более обоснованным сделанное нами в [6] допущение, что константа гетеролитической диссоциации зависит не только от p и T, но (в силу магнитной гетерогенности воды) и от величины внешних магнитных полей.

Вода как хранитель и передатчик информации. Самой характерной чертой всех проведенных в [3—8] исследований является долговременная память структуры воды и льда к действию на них ПММП (рис. 3). Другими словами, наведенные ПММП конечные метастабильные состояния воды достаточно устойчивы и релаксируют к исходному состоянию за времена $t_{рел}$, равные часам. Время $t_{рел}$ зависит от времени достижения стационарного значения того или другого параметра воды при включении поля и температуры T [5], а также от величин поля H_0 и H. Последнее видно на примере релаксации tg δ на рис. 3. Характерно, что с понижением T время $t_в$ не возрастает, как это имеет место в обычных активационных процессах, а уменьшается; время $t_{рел}$, наоборот, увеличивается [5]. Для льда при T=268 К, время $t_{рел}$>24 ч. По-видимому, в воде при пониженных температурах в большей степени сохраняются области с льдоподобной структурой. При T>310 К все магнитные эффекты в воде исчезают. Интересно отметить, что столь же долговременная память наблюдалась в случае частичной компенсации $H_{гео}$ [3, 4] и при воздействии на воду СВЧ-поля (λ~3 см) [5]. Последнее коррелирует с публикуемыми данными [17] о памяти к электромагнитным полям, в частности к полям ЛЭП, электролитов, технических вод и некоторых биологических объектов.

Естественно, память воды к воздействию ПММП нельзя объяснить на молекулярном уровне, времена релаксации молекул H_2O составляют $\sim 10^{-11}$ с. Мы связываем огромные величины $t_{рел}$ с кластерной структурой воды, присутствием в ней развитых межфазных границ, на которых возможны образование долгоживущих колебательно-возбужденных состояний[4] и развитие атермических флуктуаций типа фликер-шума [19], при накоплении способствующих переходу системы в новое метастабильное состояние. При наличии ионов может реализоваться механизм памяти, предложенный в [20]. В реальных клетках необходимо также учесть эффекты динамической поляризации присутствующих в них электронных и ядерных спинов, которые наложатся на эффекты, водяной матрицы в ПММП. Последнее не учитывалось в многочисленных работах по динамической поляризации спинов, в том числе и в [1, 13].

Накопленная в матрице (воде) структурная информация может передаваться через гидрофобные взаимодействия и водородные связи растворенным в ней биологическим макромолекулам, стимулируя в них кон-

[4] Такие состояния возникают, например на поверхности полупроводников — медленные адсорбционные состояния [18].

формационные переходы. Этот случай по механизму противоположен отмеченной в [21] памяти воды к ранее растворенным в ней биологически активным молекулам. В [5] мы наблюдали заметный сдвиг максимума флуоресценции молекул белка, растворенного в воде, на ~4 нм в красную область после воздействия на раствор резонансного ПММП ($f_{рез}$=156 Гц и H=12,3 А/м). Наблюдались и заметные изменения в спектрах поглощения и поляризации раствора. Действие ПММП на сухой белок отсутствовало.

Таким образом, на сравнительно простой физической модели — воде — нам удалось наблюдать элементарный акт накопления информации о внешних ПММП и передачу ее белковой системе. Дальнейшие исследования на подобных моделях позволят не только продвинуться в понимании механизма воздействия полей различной природы на биосистему, но и создать аналоговые системы [22], способные в искусственных условиях моделировать отдельные стадии таких сложных явлений как удивительная способность ряда живых организмов к ориентации в пространстве, влияние внешних полей на самоорганизацию молекулярных комплексов в сводных системах (синергетические процессы) и др. Не менее интересно исследовать влияние магнитных полей, излучаемых живым организмом, на водные системы. Заметим, что амплитуды и частоты слабых ПММП, излучаемых человеком, не сильно отличаются от соответствующих величин для низкочастотных максимумов, указанных в таблице и на рис. 1.

Список литературы

1. *Ванач В. К., Кузнецов А. Н.* // Биологические эффекты электромагнитных полей. Вопросы их использования. Пущино: Научный центр биологических исследований, 1986. С. 14.
2. *Классен В. И.* Омагничивание водных систем. М.: Наука, 1982.
3. *Семихина Л. П., Киселев В. Ф., Любимов Ю. А.* Препринт № 22 Физического факультета МГУ. М., 1986.
4. *Семихина Л. П., Киселев В. Ф.* // Изв. вузов. Физика. 1988. № 5. С. 13.
5. *Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П.* // Теор. и эксперим. химии. 1988. № 3. С. 330.
6. *Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П.* // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 1990. Т. 31. № 2. С. 53.
7. *Семихина Л. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 274.
8. *Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П.* Препринт № 28 Физического факультета МГУ. М., 1989.
9. *Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. Т., Файзулаев В. М.* // Тр. ИОФАН. 1988. Т. 12. С. 100.
10. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наук. думка. 1983. С. 160.
11. *Давыдов А. С.* Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наук. думка. 198[illegible]. С. 288.
12. *Бинги В. Н.* М., 1989. – Деп. ВИНИТИ № 7258–889.
13. *Клосс А. И.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 303. № 6. С. 1403.
14. *Березин М. В., Ляпин Р. Р., Салецкий А. М.* Препринт № 21 Физического факультета МГУ. М., 1988.
15. *Frank H. S., Wen W. Y.* // Dus. Farad. Soc. 1957. V. 24. P. 133.
16. *Зацепина Г. Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд. МГУ, 1987.
17. *Robinson G. W., Lee Y. Y.* // Chem. Soc. Farad Trans. 1986. V. 88. P. 2351.
18. *Kiselev V. F., Krylov O. V.* Electronic Phenomena in Adsorption and Cata[illegible] Berlin: Springer Verlag, 1987. P. 279.
19. *Тимашев С. Ф.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 1112.
20. *Тимашев С. Ф.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1142.
21. *Davenas E., Beanva's F., Amura Y. et al.* // Nature. 1988. V. 333. № 6167. P. [illegible]
22. *Киселев В. Ф.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 273.

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

Поступила в р[illegible]
25.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

УДК 533.755:541.64

© 1991 г.

Агеев Е. П., Вершубский А. В., Смирнов В. С.

ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА.

Расчет динамики микропор

Рассмотрена модель изменения размеров микропоры под действием трех сил. Обсуждена необходимость квазиравновесного подхода к описанию задачи и на основе последнего выведена формула для расчета радиуса микропоры. Рассчитана динамика микропор при пропускании через мембрану различных модифицирующих растворов. Исследовано влияние на осциллирующую кинетику микропор ориентации мембраны к исходному раствору активным слоем и макропористой подложкой. Проведен сравнительный анализ данной модели и модели кинетических режимов работы полимерной мембраны.

Центральным вопросом при обсуждении экспериментальных данных по осцилляциям проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтримелитсилана (ПВТМС) является количественная сторона динамики зарождения и коллапса микропор, определяющая связь наблюдаемых на опыте величин со спецификой трансмембранного переноса в условиях структурной неустойчивости полимера.

В данной работе сделана попытка предложить модель, которая позволяет, используя экспериментальные кинетические кривые, оценить размеры микропор, возникающих в активном слое ПВТМС при контакте с модифицирующими растворами.

Рассмотрим задачу изменения среднего радиуса цилиндрических пор в мембране под действием трех сил: растягивающей силы внутреннего напряжения $F_1(r)$, силы когезии $F_2(r)$ и силы капиллярного давления $F_3(r)$, так как возникающая в активном слое ПВТМС микропора частично заполнена проникающим через мембрану модифицирующим раствором. Все силы являются функциями радиуса поры. Силы $F_1(r)$ действуют в направлении радиуса, т. е. стремятся увеличить пору, силы $F_2(r)$ и $F_3(r)$ при наличии вогнутого мениска действуют против радиуса, т. е. стремятся уменьшить размер поры. Тогда, согласно второму закону Ньютона, можно записать уравнение для скорости изменения радиуса поры r

$$\mu\ddot{r}=F_1(r)-F_2(r)-F_3(r), \qquad (1)$$

где μ — эффективная масса.

Решить уравнение (1) непосредственно не представляется возможным, так как неизвестна эффективная масса μ, участвующая в процессе. В принципе, модель можно перевести на локальный уровень и записать уравнение движения для элемента межфазной границы (стенки поры)

с последующим интегрированием по всей окружности. При таком подходе вместо неизвестной эффективной массы следует ввести локальную плотность полимера ρ. В этом случае в расчете на единицу толщины мембраны локальное уравнение в полярных координатах r, φ примет вид

$$\rho\, dr\, d\varphi \frac{d^2r}{dt^2} = f_1(r) - f_2(r) - f_3(r), \qquad (2)$$

где $f_i(r)$ — соответствующие локальные силы, действующие на элемент межфазной границы.

Однако для дальнейшего корректного развития такой модели необходимо знать локальное распределение внутренних напряжений, локальные флуктуации плотности, а также учитывать взаимодействие межфазной границы с упругим континуумом (всей толщиной полимера). В результате необходимо, согласно теории упругости сплошных сред, записать уравнение (2) в векторной форме со стохастическими членами. Математическое исследование такой модели представляется неоправданно громоздким, поэтому в данной работе предложен иной подход.

Рассмотрим квазиравновесную ситуацию, когда радиус поры под действием трех сил меняется так медленно, что в каждой точке устанавливается положение равновесия, т. е. действие трех сил скомпенсировано. Тогда вместо (1) можно записать

$$F_1(r) - F_2(r) - F_3(r) = 0. \qquad (3)$$

Далее, для упрощения методики расчета вместо сил будем пользоваться давлениями (напряжениями). Из механизма процесса известно [1], что при образовании микропор, а также с увеличением радиуса пор, внутренние напряжения релаксируют, однако закон, по которому спадают напряжения, неизвестен. В качестве первого приближения выберем линейный закон уменьшения $P_1(r)$, так как в этом случае возможно аналитическое решение уравнения (3) в терминах давлений и получение формулы для расчета радиуса поры в элементарном виде.

Таким образом, было положено $P_1(r) = P_{\text{макс}}(1 - r/\bar{r})$, где $P_{\text{макс}}$ — максимальное значение внутренних напряжений, $\bar{r}$ — радиус полной релаксации внутренних напряжений. Далее, используем известные соотношения $P_2(r) = \sigma_{SL}/r$, $P_3(r) = 2\sigma_{LV}\cos\theta/r$, где σ_{SL} — поверхностное натяжение на границе полимер — жидкость, σ_{LV} — поверхностное натяжение на границе жидкость — пар, θ — краевой угол смачивания.

Записывая уравнение (3) в терминах давлений (напряжений) с учетом выбранных членов и заменяя по формуле Юнга $\sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$, где σ_{SV} — поверхностное натяжение на границе полимер — воздух, получим

$$P_{\text{макс}}(1 - r/\bar{r}) = (2\sigma_{SV} - \sigma_{SL})/r. \qquad (4)$$

Тогда искомая формула для радиуса поры будет иметь вид

$$r = 0{,}5\bar{r}\left[1 \pm \left(1 - \frac{8\sigma_{SV} - 4\sigma_{SL}}{P_{\text{макс}}\bar{r}}\right)^{1/2}\right]. \qquad (5)$$

Физический смысл имеет только нижний корень, так как верхний корень дает неоправданно высокие значения размеров микропор.

В работе [2] были оценены параметры $P_{\text{макс}} = 10^7$ Н/м², $\sigma_{SV} = 0{,}03$ Н/м. Если считать, что внутренние растягивающие напряжения локализованы в активном слое мембраны, расположенном над областью макропоры под

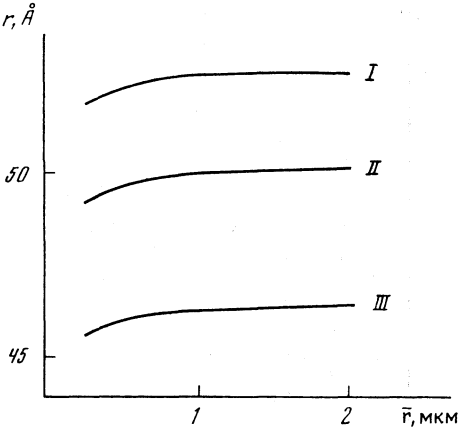


Рис. 1. Зависимость радиуса микропоры от изменения параметра $\bar{r}$ формулы (5) для различных модифицирующих растворов: I – изопропанол – вода, II – изопропанол – 1,3-пропандиол, III – диоксан – вода

ложки, то в качестве параметра $\bar{r}$ разумно выбрать средний радиус макропоры. По данным электронной микроскопии пористая подложка ПВТМС состоит из открытых пор размерами от долей до нескольких микрон [3, 4]. Примем $\bar{r}=1$ мкм.

При использовании формулы (5), зная концентрационные зависимости поверхностной энергии $\sigma_{SL}(c)$ модифицирующих ПВТМС растворов, возможно непосредственно определять динамику пористости для соответствующей экспериментальной осциллирующей кинетики концентрации $c(t)$. Однако такой расчет будет несколько некорректным, так как зависимости $\sigma_{SL}(c)$ были получены в равновесных условиях, а экспериментальные кривые $c(t)$ – в неравновесных. Поэтому в данной работе концентрационные кривые использовались только для вычисления реперной точки, когда процесс выходит на стационарный режим и колебания концентрации отсутствуют. В этой точке использовали соответствующую зависимость $\sigma_{SL}(\bar{c})$ для данного раствора и, подставляя полученное значение σ_{SL} непосредственно в формулу (5), находили значение радиуса поры в ангстремах для реперной точки.

Сама же динамика пористости вычислялась на основе экспериментальной динамики парциального потока неактивного компонента, который, согласно предложенному механизму, транспортируется преимущественно по порам. Если к течению жидкости по порам применим закон Гагена – Пуазейля, то $I_2=kr^2$, где I_2 – парциальная плотность потока немодифицирующего полимер компонента, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от толщины и пористости мембраны, перепада давлений и вязкости жидкости. Сшивая относительную динамику пористости $I_2^{1/2}=f(t)$ с реперной точкой, значение радиуса микропоры в которой известно, можно найти коэффициент k и получить динамику пористости, измеренную непосредственно в ангстремах. Таким образом, в расчетах формула (5) применялась лишь опосредованно, чтобы получить кривые $r(t)$ в реальных размерах.

Как указывалось выше, подгоночный параметр $\bar{r}$ приближения $P_1(r)$ был выбран исходя из общих соображений, однако такая неопределенность практически не влияет на результаты расчета при $r \ll \bar{r}$. Из рис. 1 видно, что при увеличении параметра $\bar{r}$ почти в 10 раз размер поры изменяется всего на $\sim$1,5%. Этот результат можно получить математически,

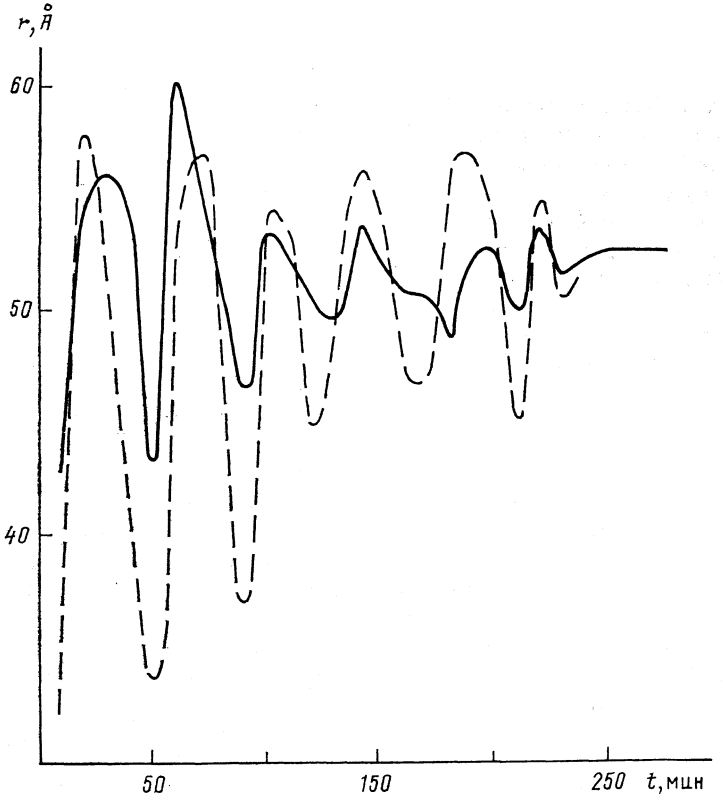


Рис. 2. Колебательная кинетика пористости при пропускании эквиобъемного раствора изопропанол – вода со стороны активного слоя мембраны. Сплошная и пунктирные линии – соответственно без учета и с учетом поправки на стационарный диффузионный поток воды

так как, разлагая в ряд выражение в скобках расчетной формулы (5), в случае $r \ll \bar{r}$ будем иметь

$$1-\left(1-\frac{8\sigma_{SV}-4\sigma_{SL}}{P_{макс}\bar{r}}\right)^{1/2} \approx \frac{4\sigma_{SV}-2\sigma_{SL}}{P_{макс}\bar{r}}, \qquad (6)$$

и формула (5) фактически вырождается к виду

$$r \approx \bar{r}\,\frac{2\sigma_{SV}-\sigma_{SL}}{P_{макс}\bar{r}}, \qquad (7)$$

т. е. практически исчезает зависимость r от параметра $\bar{r}$. С позиций физической модели это может означать, что если микропора мала ($r \ll \bar{r}$), то безразлично, над какой частью макропоры подложки она будет зарождаться, иными словами, зарождение над всей областью макропор равновероятно.

Как показали расчеты, получающаяся пористость слабо зависит от природы проникающего раствора. Такой результат следовало ожидать, потому что роль модифицирующего раствора заключается лишь в понижении поверхностной энергии на границе полимер — жидкость σ_{SL} до одного и того же критического значения σ_{SL}^* [2].

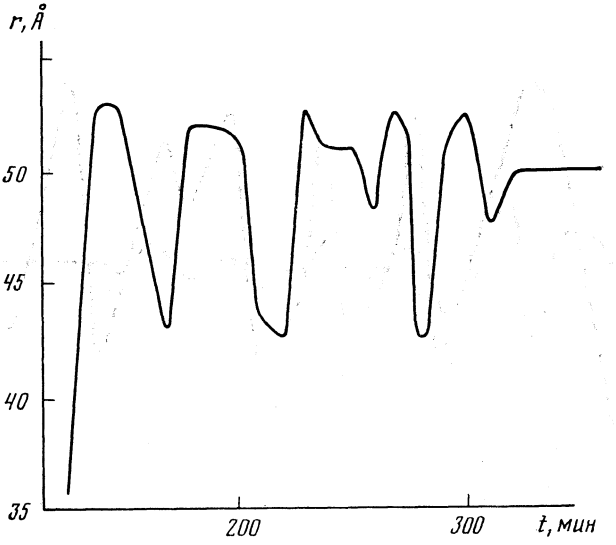


Рис. 3. Колебательная кинетика пористости при испарении через мембрану модифицирующего раствора изопропанол (60 об.%) – 1,3-пропандиол

На рис. 2 показана колебательная кинетика пористости при пропускании эквиобъемного раствора изопропанол – вода со стороны активного слоя мембраны с учетом и без учета поправки на стационарный диффузионный поток воды через непористую поверхность. Исходные экспериментальные данные по колебаниям плотности потока и концентрации, на основе которых были выполнены расчеты, приведены на рис. 1 работы [5]. Из рис. 2 видно, что амплитуда колебаний пористости составляет ~10% и полностью соответствует экспериментальной амплитуде осцилляций концентрации в данном случае [5]. Вычитая диффузионную поправку, мы получили более выраженные колебания пористости, что проявилось в возрастании амплитуды, причем, когда поры близки к минимальному размеру, диффузия вносит наибольшие искажения в значения радиуса микропор. Интересно отметить, что по мере затухания осцилляций $r_{мин}$ стремится к $r_{макс}$, а не наоборот. С точки зрения физической картины процесса это означает, что вследствие релаксации растягивающих внутренних напряжений меньшие силы капиллярного давления, возникающие в вогнутом мениске большего радиуса, могут стабилизировать пору.

На рис. 3 изображена колебательная кинетика пористости при испарении через асимметричную мембрану из ПВТМС модифицирующего раствора изопропанол (60 об.%) – 1,3-пропандиол. Исходные экспериментальные данные по колебаниям плотности потока и концентрации, на основе которых были выполнены расчеты, приведены на рис. 2 работы [6]. В отличие от воды, единственным каналом трансмембранного переноса 1,3-пропандиола является сток по порам, поэтому стационарная диффузионная поправка здесь не вносит искажения в амплитуду осцилляций.

На рис. 4 представлены рассчитанные без учета диффузионной поправки колебания среднего радиуса пор при испарении эквиобъемного раствора изопропанол – вода через асимметричную мембрану из ПВТМС, ориентированную относительно раствора как активным слоем, так и макро-

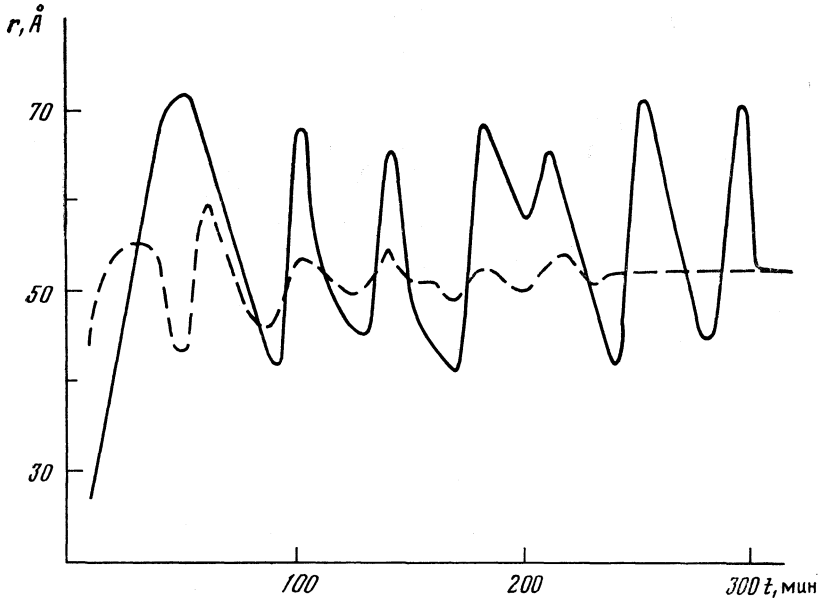


Рис. 4. Колебательная кинетика пористости при пропускании эквиобъемного раствора изопропанол – вода со стороны макропористой подложки (сплошная линия) и со стороны активного слоя (пунктирная линия)

пористой подложкой. Исходные экспериментальные данные, использованные в расчете, приведены на рис. 1, 2 работы [5]. Как следует из приведенных результатов, при ориентации мембраны макропористой подложкой к исходному раствору, амплитуда осцилляций пористости возрастает почти в 10 раз, а сами осцилляции более продолжительны, причем при неизменной амплитуде. Это объясняется тем, что при такой ориентации мембраны затруднено набухание активного слоя, следовательно, созданы неблагоприятные условия для релаксации напряжений, что и приводит к возрастанию амплитуды осцилляций. Этим также можно объяснить и более длительные колебания (на 50 мин или 20% дольше) при ориентации мембраны макропористой подложкой.

В заключение сравним модель, предложенную в данной работе, с моделью кинетических режимов массопереноса через структурно-неустойчивую полимерную мембрану, исследованной нами ранее [7—11]. Несомненным достоинством рассмотренной модели является учет конкретных физических явлений, влияющих на баланс сил, от которых зависят текущие размеры микропоры: сил внутреннего напряжения, когезии и капиллярных сил. Последние отражают специфику изучаемого процесса испарения через мембрану — наличие фазового перехода проникающей жидкости в микропоре.

В исследованной ранее модели кинетических режимов не детализирована структура диффузионного и стокового потока, введен фиктивный компенсационный поток, поэтому математическое описание механизма процесса носит формальный характер.

Представленная в данной работе модель жестко связана с экспериментальными данными, которые непосредственно подставляются в расчетные формулы, осуществляя, таким образом, не только качественную, но

и количественную связь с экспериментом. Напротив, модель кинетических режимов автономна от эксперимента и показывает лишь общее качественное соответствие с опытными данными. При этом она предсказала большое число возможных кинетических режимов работы структурно-неустойчивой полимерной мембраны, определила условия их реализации и, тем самым, расширила представления о физической картине процесса.

Модель, рассмотренная в данной статье, не могла дать качественно новых результатов, так как жестко связана с экспериментальными кривыми, поэтому кинетика колебаний пористости фактически должна повторять с некоторой поправкой кинетику колебаний плотности потока пермеата. Таким образом, ценность представленной модели заключается в численной оценке среднего радиуса микропор, возникающих в активном слое мембраны под влиянием модифицирующих структуру полимера растворов, численной оценке амплитуды колебаний радиуса микропор при различных условиях, т. е. величин непосредственно не измеряемых в эксперименте.

Авторы выражают благодарность А. В. Перцову и А. В. Борисову за участие в обсуждении постановки задачи.

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. С. 1081.
3. *Наметкин Н. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 4. С. 861.
4. *Семенов О. Б., Ярлыков Б. В., Дургарьян С. Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19. Б. № 6. С. 466.
5. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1085.
6. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1090.
7. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 687.
8. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 3. С. 419.
9. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Там же. 1989. Т. 51. № 3. С. 425.
10. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Там же. 1989. Т. 51. № 4. С. 640.
11. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 5. С. 600.

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

Поступила в редакцию
19.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.979.733:541.1

© 1991 г.

Благов А. В., Чернышев Д. В., Антина Е. В., Вьюгин А. И., Крестов Г. А.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ МАРГАНЕЦ(III)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

Калориметрическим методом при 298,15 К получены новые данные по энтальпиям растворения, переноса и аксиальной координации комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфином в бензоле, четыреххлористом углероде, пиридине, N,N-диметилформамиде. Обсуждено влияние природы комплексообразователя на способность комплексов тетрафенилпорфина к специфической сольватации центрального атома металла.

Каталитические и ферментативные свойства комплексов порфиринов обусловлены способностью центрального атома металла присоединять дополнительные лиганды в процессе образования аксиальных комплексов. Поэтому задача получения надежных физико-химических характеристик универсальных и специфических сольватационных взаимодействий в растворах порфиринов приобретает все большую актуальность. Как показали предыдущие исследования, обзор которых представлен в работе [1], энтальпийные характеристики сольватации порфиринов, определенные калориметрическим методом, позволяют получить наиболее надежную информацию об изучаемых процессах.

Среди многообразия металлокомплексов порфиринов большой интерес представляют соединения с марганцем, что определяется способностью координированного марганца выступать в различных окислительных состояниях. Представляло интерес исследовать влияние природы металла и аксиального лиганда на взаимодействие марганец(III)порфирин – растворитель. Объектом исследования выбран комплекс марганца(III) с тетрафенилпорфирином – (Cl)MnТФП. Это позволило провести сравнение экспериментальных результатов с аналогичными данными, полученными ранее для других металлокомплексов тетрафенилпорфина (H_2ТФП) [1].

Данные по энтальпиям растворения (Cl)MnТФП (при 298,15 К) в бензоле, четыреххлористом углероде, пиридине, диметилформамиде получены на прецизионном изотермическом калориметре.

Синтез и хроматографическую очистку (Cl)MnТФП проводили в соответствии с традиционными методиками [2]. Идентификацию и степень очистки (Cl)MnТФП контролировали по положению максимумов и интенсивности полос поглощения в электронных спектрах поглощения (ЭСП) в соответствии с данными, опубликованными в работах [3, 4]. Использованные в работе растворители марки «ос.ч.» дополнительно очищали и обезвоживали по методикам, рекомендуемым в работе [5].

В связи с отсутствием для порфиринов сведений по энергиям кристаллической решетки и энтальпиям конформационных перестроек, обсуждение результатов калориметрических исследований целесообразно проводить с учетом энтальпий переноса – $\Delta H^\circ_{\text{пер}}$ из стандартного (бензола) в исследуемый растворитель [1]

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

Стандартные изменения энтальпий растворения, переноса и аксиальной координации H_2ТФП, (Cl)MnТФП, ZnТФП (кДж·моль$^{-1}$)

Растворитель	$\Delta H^0_{рс}$		$\Delta H^0_{пер}$		$\Delta H^0_{а.к.}$	
	(Cl)MnТФП	H_2ТФП [1]	(Cl)MnТФП	H_2ТФП [1]	(Cl)MnТФП	ZnТФП [1]
C_6H_6	16,2±0,1	20,7±0,2	–	–	–	–
CCl_4	16,4±0,3	16,8±0,2	0,2	−3,9	4,1	3,4
C_5H_5N	−14,9±0,2	19,2±0,4	−31,1	−1,5	−29,6	−47,3
ДМФА	−18,6±0,3	10,3±0,2	−34,8	−10,4	−24,4	−34,4

где $\Delta H^\circ_{рс(i)}$ и $\Delta H^\circ_{рс(ст)}$ – энтальпии растворения порфирина в исследуемом и стандартном растворителях. Показанное ранее [1] отсутствие специфической сольватации реакционного центра лиганда H_2ТФП полярными молекулами растворителей позволяет применить для расчета энтальпий аксиальной координации – $\Delta H^\circ_{а.к.}$ следующее выражение:

$$\Delta H^\circ_{а.к.} = \Delta H^\circ_{пер(k)} - \Delta H^\circ_{пер(l)}, \qquad (2)$$

где $\Delta H^\circ_{пер(k)}$ и $\Delta H^\circ_{пер(l)}$ – энтальпии переноса комплекса и лиганда соответственно.

Экспериментальные и литературные данные по $\Delta H_{рс}{}^\circ$, $\Delta H^\circ_{пер}$, $\Delta H^\circ_{а.к.}$, для (Cl)MnТФП, H_2ТФП, ZnТФП представлены в таблице. Энтальпийный эффект растворения (Cl)MnТФП в неполярных C_6H_6 и CCl_4 эндотермичен и близок по величине к соответствующим термодинамическим характеристикам для H_2ТФП. Следовательно, образование комплекса с марганцем не вносит существенных изменений в универсальный механизм сольватации молекулы тетрафенилпорфина неполярными растворителями. Координационная ненасыщенность марганца в составе комплекса (Cl)Mn·ТФП, как и в случае цинка в ZnТФП, обусловливает наличие дополнительного энергетического сольватационного вклада. Последний заметно проявляется в электронодонорных растворителях (C_5H_5N, ДМФА), где величины $\Delta H_{рс}{}^\circ$ и $\Delta H^\circ_{пер}$ для (Cl)Mn·ТФП экзотермичны. Значения $\Delta H^\circ_{а.к.}$, рассчитанные по уравнению (2), свидетельствуют, что энергетика специфической сольватации марганца и цинка в составе соответствующих комплексов в пиридине выше, чем в диметилформамиде, что объясняется различием в электронодонорной способности этих растворителей [6]. Однако при замещении цинка на марганец, экзотермичность величин $\Delta H^\circ_{а.к.}$ в пиридине и диметилформамиде уменьшается на 8–10 кДж·моль$^{-1}$. Можно предположить, что изменения в энергетических характеристиках аксиальной координации электронодонорных молекул вызваны рядом причин.

Марганец(III)тетрафенилпорфин содержит в качестве дополнительного лиганда ион Cl^-, который, как показали спектральные исследования [4], не замещается молекулами пиридина и диметилформамида в растворах из-за высокой прочности связи Mn–Cl. Однако наличие противоиона Cl^- приводит к смещению металла из плоскости макрокольца тетрафенилпорфина [7]. По-видимому, внеплоскостное расположение Mn затрудняет присоединение второго, молекулярного аксиального лиганда и ослабляет его взаимодействие с металлом. Кроме того, снижение способности комплекса марганца к дополнительной координации может служить подтверждением большей прочности связи металл – порфирин в комплексе (Cl)MnТФП по сравнению с ZnТФП. В отличие от цинка, обладающего замкнутой d-орбиталью, марганец имеет вакантные d_π-орбитали и высокий эффективный заряд. Вероятно, это создает условия для образования дополнительных прямых дативных π-связей марганца с сопряженной π-системой макрокольца порфирина [7].

В заключение следует отметить существенные различия в значениях $\Delta H^\circ_{а.к.}$, определенных из калориметрических данных, и приводимых в литературе энтальпий реакции аксиальной координации, рассчитанных из температурной зависимости констант равновесия реакции (ЭСП). Так, в соответствии с работой [8] процесс при-

соединения молекулы пиридина к (Cl)MnТФП в среде толуола сопровождается положительным энтальпийным эффектом (ΔH=21,1 кДж·моль$^{-1}$). Эндотермичность последней величины частично может быть объяснена, если принять во внимание результаты рентгеноструктурных исследований о существовании достаточно прочных комплексов Mn(III) порфиринов с толуолом и другими ароматическими молекулами, [9, 10]. Вследствие этого рассчитанные из ЭСП величины ΔH реакции аксиальной координации являются суммарными термодинамическими характеристиками, так как включают существенные вклады от эффектов пересольватации. Поэтому, в отличие от значений $\Delta H^{\circ}_{\text{а.к.}}$, рассчитанных из калориметрических данных, они не могут служить объективным критерием при анализе исследуемых процессов специфической сольватации комплексов порфиринов.

Список литературы

1. *Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Дуров В. А. и др.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 137–181.
2. *Adler A. D., Kongo F. R., Kampas F. J.* // Inogr. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2443.
3. *Ломова Т. Н., Березин Б. Д.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 6. С. 1574.
4. *Карманова Т. В., Койфман О. И., Березин Б. Д.* // Координацион. химия. 1983. Т. 9. № 7. С. 919.
5. *Юрьев Ю. К.* Практические работы по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1961. 418 с.
6. *Marcuss Y. J.* // Sol. Chem. 1984. V. 13. № 9. P. 599.
7. *Аскаров К. А., Березин В. Д., Евстигнеева Р. П. и др.* // Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
8. *Березин Б. Д., Койфман О. И.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2388.
9. *Kirnes J. F., Reed C. A., Sciedt W. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1093.
10. *Barry C. D., Hill H. A. Q., Sadler P. I. et al.* // Proc. Roy. Soc. London. 1973. A. 334. № 1599. P. 493.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
10.XI.1989

УДК 539.211:539.87

© 1991 г.

Миллер В. И., Демидов В. П., Булгаков Н. Н.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ — ПОЛУПРОВОДНИК НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Проведен расчет поверхностной энергии идеальных граней диоксида ванадия как для фазы «металл», так и для фазы «полупроводник». Показано, что при фазовом переходе поверхностная энергия уменьшается при переходе из фазы «полупроводник» в фазу «металл». Установлено, что из поверхностных граней, образующих реальный кристалл VO_2, более стабильны грани (100) и (010). На основе полученных значений поверхностной энергии предложено описание разрушения монокристалла диоксида ванадия при фазовом переходе металл – полупроводник.

Среди многообразия химических соединений особое место занимают оксиды переходных металлов, а именно оксиды ванадия. Наличие фазового перехода металл – полупроводник, происходящего при определенной температуре, делает их привлекательными объектами для использования в различных электронных устройствах [1]. В основном для этих целей применяется диоксид ванадия, фазовый переход в котором происходит при $T_{\text{ф.п}}$=338,7 К [2]. Однако монокристаллы VO_2 не

прочны и при многократном переходе через $T_{ф.п}$ разрушаются, что существенно ограничивает область применения диоксида ванадия. Известно, что при фазовом переходе металл – полупроводник происходит моноклинное искажение кристаллической решетки VO_2, но как изменяется поверхностная энергия, определяющая прочность твердых тел [3], не ясно.

Методика расчета. Для расчета поверхностной энергии диоксида ванадия был использован полуэмпирический метод, хорошо описывающий оксидные системы,– метод взаимодействующих связей [4]. Исходным в данном методе является уравнение расчета энергии атомизации сложного вещества:

$$H_{ат} = \sum_i \nu_i (2-\nu_i) E_i - \sum_i \sum_k \nu_i \nu_k \Delta_{i,k},$$

где E_i – энергия i-й связи; $\Delta_{i,k}$ – энергия взаимодействия i- и k-й связей, сходящихся на одном атоме: ν_i и ν_k – коэффициенты, характеризующие прочность связей, находятся из минимума энергии, т. е. максимума $H_{ат}$. Параметр Δ_0, характеризующий взаимодействие связей на кислороде, полагается для всех кислородсодержащих соединений одинаковым и равным 314,25 кДж/моль. Параметр Δ_V=74,15 кДж/моль был определен из энергии атомизации металлического ванадия; параметр E_{V-O}= =549,43 кДж/моль – из теплоты образования диоксида ванадия. Все термодинамические данные, необходимые для расчета, были взяты из [5].

Для расчета поверхностной энергии диоксида ванадия в фазе «полупроводник» вводилось взаимодействие между атомами ванадия, в соответствии с моделью фазового перехода металл – полупроводник, предложенной в [6]. Для этого был рассчитан параметр E_{V-V}=306,1 кДж/моль, определенный по металлическому ванадию. Однако вследствие того, что в оксидах расстояние ванадий – ванадий больше, чем в металле, это значение может оказаться завышенным. Поэтому для более точной оценки поверхностной энергии предполагалось, что энергия образования связей V–V определяется теплотой фазового перехода. Вычисленные с учетом теплоты фазового перехода, получены значения E_{V-V}=273,9 кДж/моль, коэффициенты связей ν_{V-O} (в «металле» 0,527516 и в «полупроводнике» 0,521102) и ν_{V-V}=0,187733 (в «полупроводнике»).

Обсуждение результатов. Анализ структуры поверхности граней (010), (100) и (110) показал, что при расколе кристалла по этим граням образуются две неравноценные поверхности: одна покрыта атомами ванадия, а другая – атомами кислорода. Для точного (в рамках модели) расчета поверхностной энергии разрыв связей V–O производили таким образом, чтобы получить две эквивалентные поверхности. Вычисленные значения поверхностной энергии для таких граней приведены ниже:

Фаза	«металл»			«полупроводник»		
Грань	(001)	(100)	(110)	(001)	(100)	(110)
ε, Дж/м^2	2,136	1,511	2,373	2,051	1,571	2,408

Как видно, для диоксида ванадия наиболее энергетически выгодны поверхности (010) и (100). Соотношение значений поверхностной энергии для рассматриваемых граней в фазе «металл» имеет вид

$$\varepsilon_{010}=\varepsilon_{100} : \varepsilon_{001} : \varepsilon_{110}=1 : 1{,}41 : 1{,}57.$$

Следовательно, поверхности граней (001) и (110) нестабильны и могут подвергаться реконструкции. Фазовый переход почти не влияет на соотношение поверхностных энергий для различных граней, однако, сами величины поверхностной энергии при фазовом переходе изменяются неоднозначно. Расчеты показали, что поверхностная энергия грани (001) при переходе из фазы «металл» в фазу «полупроводник» уменьшается на 0,080 Дж/м^2, в то время как для граней (100) и (010) – увеличивается на 0,060 Дж/м^2. Вероятно, это может быть связано с тем, что связи V–V на поверхности (001) направлены от поверхностного атома в объем, а для поверхности граней (010) и (100) – вдоль поверхности. Общая поверхностная энергия монокристалла ванадия в фазе «металл» меньше, чем в фазе «полупроводник» на 0,40 Дж/м^2. Таким образом, диоксид ванадия в фазе «металл» находится в термодинамически более стабильном состоянии, чем в фазе «полупроводник». Это может быть одной из причин того, что экспериментально выращенные монокристаллы VO_2 имеют тетрагональную решетку и грани (100), (010) и (001) образуют между собой угол в 90° [7].

Полученные значения поверхностной энергии для обеих фаз позволяют описать процесс разрушения монокристаллов диоксида ванадия. Вследствие меньшей поверхностной энергии, а следовательно, и прочности металлической фазы разрушение

должно происходить при переходе из фазы «полупроводник» в фазу «металл». Образование новой фазы связано с образованием микрозародышей либо на поверхности, либо во всем объеме исходной полиморфной фазы. При переходе из фазы «полупроводник» в фазу «металл» появление вблизи $T_{ф.п}$ микрозародышей металлической фазы приводит вследствие изменения структуры и объема, к образованию локальных микротрещин. Наиболее вероятно образование микротрещин по плоскостям, между которыми силы сцепления минимальны, т. е. по плоскостям с наименьшей поверхностной энергией. Таким образом, как видно из приведенных значений ε, растрескивание монокристалла диоксида ванадия должно происходить с образованием граней (100) и (010). При последующих переходах через $T_{ф.п}$ микротрещины увеличиваются в размерах, распространяются на весь монокристалл и в конце концов приводят к его разрушению.

Появление микротрещин в полупроводниковой фазе должно приводить к увеличению электросопротивления этой фазы, что подтверждается экспериментально [8].

Список литературы

1. *Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А.* Фазовый переход «металл – полупроводник» и его применение. Л.: Наука, 1979. С. 183.
2. *Kitahiro J., Watanabe A., Sasaki H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 196.
3. *Кузнецов В. Д.* Поверхностная энергия твердых тел. М.: Гостехиздат, 1954. С. 220.
4. *Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 4. С. 468.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. Т. 4. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 560 с.
6. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. С. 324.
7. *Переляев В. А., Миллер В. И., Швейкин Г. П.* Приготовление монокристаллов двуокиси ванадия. Информ. листок № 732-75. Свердловск, 1975. С. 2.
8. *Бондаренко В. М.* Фазовый переход и явление переключения в диоксиде ванадия: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Вильнюс: Ин-т физ. полупроводников, 1980. 20 с.

Омский политехнический институт

Поступила в редакцию
20.XII.1989

УДК 532.783

© 1991 г.

Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

I. ПОЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

Исследовано влияние вида полярного концевого заместителя на физико-химические свойства жидкокристаллических производных пиридина.

Продолжает стремительно расти число новых химических веществ, обладающих жидкокристаллическими свойствами [1, 2]. Практическое их использование в качестве компонентов жидкокристаллических материалов (ЖКМ) зависит от совокупности их физико-химических параметров (свойств). Такими параметрами в случае ЖКМ для электрооптических устройств являются температуры фазовых переходов, диэлектрические, оптические, вязко-упругие и некоторые другие характеристики [3]. Многообразию химических структур соответствуют и различные физико-химические свойства. Проблема, однако, состоит в том, что, исходя из химической структуры жидкого кристалла, можно лишь очень приблизительно прогнозировать его свойства [1], а сам этот прогноз обычно строится на анализе свойств близких по структуре

[1] Конечно, к различным параметрам это относится в разной степени. Например, диэлектрические и оптические свойства во многих случаях можно рассчитать и получить значения, близкие к эксперименту, в то время как вязко-упругие свойства,

Соединение	$T_{C-S,\ C-N}$	$T_{S-I,\ S-N}$	T_{N-I}	$\Delta\varepsilon$	Δn	ν, мм²/с
1	32,9	–	43,5	18,9	0,2136	50,0
2	65,7	–	155,1	17,0	0,3223	–
3	34,0	98,5	–	15,5	0,2220	18
4	20,0	–	(–23)	9,8	0,0736	–
5	76,0	–	232,0	19,6	0,3446	–
6	150,0	–	(126)	8,3	0,1791	–
7	90,0	162,0	254,0	21,4	0,3446	–
8 [7]	128,1	199,5	–	–	–	–
9	136,0	168,5	310,0	18,7	0,4060	–

веществ (аналогов) и использовании знаний о тенденции изменения параметров при определенном структурном изменении в молекуле. В этой связи сравнительный анализ физико-химических свойств жидких кристаллов с различной молекулярной структурой представляется весьма полезным (см., например, [5]).

Общей целью данной работы является поиск корреляций между структурными изменениями молекулы жидких кристаллов (нематических) и соответствующими изменениями некоторых физико-химических свойств.

Объектами исследования являются различные новые жидкокристаллические производные пиридина, циклопентана, циклогексана и др. Рассматриваются как сильно-, так и слабополярные соединения, при этом учитывается, что современные ЖКМ для электрооптических устройств включают в свой состав компоненты из обеих групп соединений [3].

Для измерения температур фазовых переходов, диэлектрических, оптических свойств и вязкости использовали известные методы [3]. Температуры фазовых переходов жидкокристаллических соединений определяли в поляризационном микроскопе, снабженном нагревательным столиком «Mettler-FP-52», с точностью ±0,1 К. Диэлектрические свойства жидких кристаллов ($\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$) определяли путем измерения емкости пустого и наполненного исследуемым веществом предварительно откалиброванного плоского конденсатора. Ориентацию жидкого кристалла осуществляли магнитным полем, точность измерения ε составила ±0,02. Для измерения показателей преломления ($n_\parallel$, $n_\perp$) использовали рефрактометр, который давал значения n на длине волны 589 нм с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Кинематическую вязкость ν определяли с использованием капиллярного вискозиметра типа Убеллоде с точностью 5%.

Для многих веществ прямые измерения анизотропных значений диэлектрических, оптических и вязкостных параметров невозможны вследствие малой величины или полного отсутствия температурного интервала нематической фазы. Поэтому в ходе эксперимента измеряли параметры бинарных смесей исследуемых веществ с известной жидкокристаллической нематической матрицей, а затем свойства индивидуальных веществ рассчитывали из свойств смеси и матрицы, используя правило аддитивности [3, 6]. Для веществ с малым температурным интервалом наматической фазы или вовсе его не имеющим это единственный способ оценки их анизотропных физико-химических свойств и, в дальнейшем, пригодности для использования в качестве компонентов ЖКМ различного назначения. Учет же того обстоятельства, что в современных многокомпонентных ЖКМ для электрооптических устройств нередко в качестве компонентов используются вещества, по структуре близкие к жидким кристаллам, но не имеющие жидкокристаллической фазы [2] и тем не менее изменяющие свойства смеси так, как будто они являются нематическими жидкими кристаллами с определенным набором физико-химических свойств, придает результатам, полученным описанным выше способом, вполне определенный практический смысл.

В данной работе изучалось влияние вида сильнополярного терминального (концевого) заместителя (CN, –CH=CH–CN, NCS, F) на физико-химические свойства жидкокристаллических производных пиридина. Температуры фазовых переходов

связанные не с отдельной молекулой, а с ансамблем молекул (определенным объемом, включающим то или иное число молекул), пока с трудом поддаются теоретическому описанию [3, 4].

[2] Например, гомологи жидкокристаллических веществ определенных химических классов с короткими алкильными радикалами [1, 2].

(T, °C), диэлектрические, оптические и вязкостные свойства исследованных соединений приведены в таблице [3]:

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-CN, \quad (1)$$

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-CH=CH-CN, \quad (2)$$

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-NCS, \quad (3)$$

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-F, \quad (4)$$

$$R_1-C_6H_5-C_6H_4N-C_6H_5-CN, \quad (5)$$

$$R_1-C_6H_5-C_6H_5N-C_6H_5-F, \quad (6)$$

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-C_6H_5-CN, \quad (7)$$

$$R_1-C_6H_4N-C_6H_5-C_6H_5-F, \quad (8)$$

$$R_1-C_6H_5-C_6H_4N-C_6H_5-CH=CH-CN, \quad (9)$$

где $R_1=C_5H_{11}$.

Температуры фазовых переходов получены прямым измерением, параметры $\Delta\varepsilon$, Δn, ν, а также температуры прояснения T_{N-I} фторпроизводных, взятые в скобки, получены расчетом из экспериментальных данных по свойствам двойных смесей исследуемых веществ (10 мол.%) и нематической полярной матрицы [4] ZLI=1132 (90 мол.%).

В таблице представлены характеристики двухкольчатых соединений (1–4), жесткий остов и алкильный заместитель (C_5) у которых совершенно одинаковы, а меняется сильнополярный терминальный заместитель. Свойства соединения 1 ранее были подробно изучены [8]. Замена CN-группы на группу CH=CH–CN приводит к существенному увеличению T_{N-I}, что может объясняться как геометрическим удлинением молекулы, так и увеличением ее поляризуемости [9]. Введение группы NCS вместо CN-группы ведет к исчезновению нематической фазы и появлению смектической. Аналогичный эффект наблюдается также для жидкокристаллических производных бифенила [10] и фенилпиримидина [11].

Фторпроизводное пиридина (соединение 4) так же как и фторпроизводное фенилциклогексана [6] не имеет жидкокристаллических свойств, рассчитанное значение $T_{N-I}=-23°$ С. Диэлектрическая анизотропия для соединений 1, 3, 4 убывает в той же последовательности, в какой убывают значения дипольных моментов групп CN(4,05 D), NCS(3,59 D), F(1,47 D) [12].

Значения оптической анизотропии коррелируют с изменением поляризуемости молекул, при этом заметим, что введение атома F в терминальное положение приводит к резкому снижению значения Δn, что ранее также наблюдалось для фторпроизводных фенилциклогексана [6]. Вязкость при замене CN-группы (соединение 1) на группу NCS (соединение 3) заметно уменьшается. Аналогичный эффект обнаружен и для фенилциклогексанов [10], и связан, по-видимому, со значительным уменьшением доли димеров в NCS-производных по сравнению с цианопроизводными.

Для трехкольчатых соединений (5–9) (см. таблицу) в основном отмечены те же закономерности изменения физико-химических свойств, что и для двухкольчатых соединений. Обращает на себя внимание незначительное отличие в величинах $\Delta\varepsilon$ для близких по структуре соединений (5) и (7), связанное с различным положением пиридинового кольца трехкольчатой молекулы жидкого кристалла.

Разнообразие значений параметров для рассмотренных соединений дает возможность выбирать тот или иной жидкий кристалл при разработке ЖКМ с заданными свойствами, причем большинство рассмотренных структур вполне пригодны для их использования в качестве компонентов ЖКМ для электрооптических устройств.

Авторы благодарят А. И. Павлюченко за предоставленные образцы жидкокристаллических производных пиридина и некоторые данные по температурам фазовых переходов и М. И. Барника за полезные обсуждения. Авторы благодарят также фирму «Merck» (ФРГ) за предоставленный образец ZLI-1132.

[3] Обозначения: T, °C – температура перехода C–S – кристалл – смектик, C–N – кристалл – нематик, C–I – кристалл – изотропная жидкость, S–N – смектик – нематик, S–I – смектик – изотропная жидкость, N–I – нематик – изотропная жидкость; $\Delta\varepsilon=\varepsilon_\parallel-\varepsilon_\perp$ – диэлектрическая анизотропия; $\Delta n=n_\parallel-n_\perp$ – оптическая анизотропия; ν, мм^2/с – кинематическая вязкость (значения $\Delta\varepsilon$, Δn, ν определены при 20° С).

[4] ZLI=1132 (фирма «Merck», ФРГ) имеет следующий состав (масс.%): 24% $C_3H_7-C_6H_{11}-C_6H_5-CN$, 36% $C_5H_{11}-C_6H_{11}-C_6H_5-CN$, 25% $C_7H_{15}-C_6H_{11}-C_6H_5-CN$, 15% $C_5H_{11}-C_6H_{11}-C_6H_5-C_6H_5-CN$.

Список литературы

1. *Demus D., Demus H., Zaschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. Band 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustri, 1976.
2. *Demus D., Zaschke H.* Ibid. Band. 2, 1984.
3. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989.
4. *де Же В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
5. *Гребенкин М. Ф., Петров В. Ф., Титов В. В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1681.
6. *Finkenzeller U., Kurmeier A., Poetsch E.* // 18 Freiburger Arbeitstagung Flussigkristalle, 15–17 Marz, 1989. № 17.
7. Патент США № 4684477, 1987.
8. *Grebyonkin M. F., Petrov V. F., Belyaev V. V. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 245.
9. PCT WO 88/07992, 1988.
10. *Dabrovski R., Dziaduszek I., Szczuiski T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1984. V. 102. P. 155.
11. *Schadt M., Bucheker R., Villiger A. et al.* // Proc. 4th International Display Research Conference. San Diego, 1985. P. 231.
12. *Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.* Дипольные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968.

Поступила в редакцию
15.V.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Карамышева Л. А., Гейвандов Р. Х.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

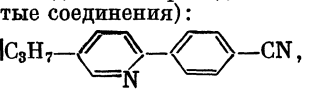
II. ПОЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Исследовано влияние изменений в молекулярной структуре полярных производных циклопентана и циклогексана на их физико-химические свойства.

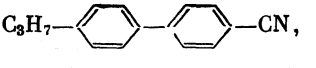
Полярные жидкокристаллические производные фенилциклогексана, например 4-(*транс*-4-алкилциклогексил)бензонитрилы [1], обладают широким интервалом нематической фазы, малой вязкостью, большой величиной диэлектрической анизотропии, высокой стабильностью, и поэтому широко используются в качестве компонентов жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств [2].

В данной работе исследуется влияние введения латерального заместителя в циклогексановом кольце и замены циклогексанового фрагмента на циклопентановый на физико-химические свойства ряда новых жидкокристаллических соединений, близких по структуре к фенилциклогексанам.

Температуры фазовых переходов (T, °С), диэлектрические, оптические и вязкостные свойства [1] исследованных соединений приведены в табл. 1 (двухкольчатые соединения) и табл. 2 (трехкольчатые соединения):

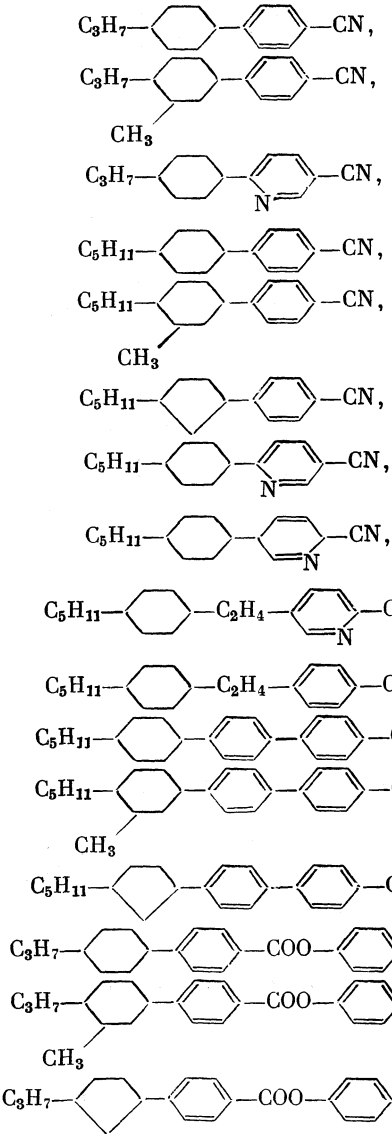


(1)



(2)

[1] Обозначения см. в работе [3].



(3)

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(9)

(10)

(11)

(12)

(13)

(14)

(15)

(16)

(17)

(18)

Величины $\Delta\varepsilon$, Δn и ν определены при 20° С. Новыми являются структуры с 3-метилциклогексановым фрагментом [5] и с циклопентановым кольцом [6]. Сравнение физико-химических свойств дано для ряда известных аналогичных структур, включающих фенильный, пиридиновый и циклогексановый фрагменты [7], причем многие свойства для этих структур даются впервые. Методика измерения физико-химических параметров описана ранее [3].

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет сделать следующие выводы [2]. Замена циклогексанового кольца на циклопентановое приводит к существенному снижению температур плавления и просветления (ср. пары соединений 6 и 8, 12 и 14, 15 и 17), для циклопентанового производного сложения эфира (соедине-

[2] Свойства соединений 1 и 2 (табл. 1) далее не обсуждаются, но позволяют сравнить свойства новых соединений с хорошо изученными цианопроизводными бифенила и 5-алкил-2-(4-цианофенил)пиридинами [8].

Таблица 1

Соединение	T_{C-N}	T_{N-I}	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$	$\Delta\varepsilon$	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	Δn	ν, мм²/с
1	42,0	42,7	40,3	10,6	29,4	1,781	1,542	0,239	42
2	67,0	(30)	25,8	6,9	18,9	1,760	1,540	0,220	23
3	43,0	45,0	18,6	5,1	13,5	1,640	1,510	0,130	20
4	35,0	–27	19,4	7,3	12,1	1,557	1,503	0,054	–
5	48,0	52,2	14,8	7,4	7,4	1,622	1,505	0,117	39
6	30,0	55,0	17,7	4,2	13,3	1,635	1,505	0,130	23
7	34,0	–37	18,9	6,9	12,0	1,557	1,503	0,054	–
8	20,0	–25	26,3	9,9	16,4	1,557	1,473	0,084	–
9	48,0	64,4	12,3	5,4	6,9	1,617	1,490	0,127	–
10	46,0	55,4	26,7	9,4	17,3	1,620	1,500	0,120	41
11	86,5	(53)	23,6	7,4	16,2	1,600	1,485	0,115	–
12	30,0	51,0	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2

Соединение	T_{C-S}	T_{S-N}	T_{N-I}	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$	$\Delta\varepsilon$	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	Δn	ν, мм²/с
13	96,0		222	16,8	4,9	11,9	1,700	1,510	0,190	90
14	97,0	–	158	16,6	6,1	10,5	1,643	1,508	0,135	105
15	50,5	–	61	18,3	5,2	13,1	1,677	1,523	0,154	62
16	122	–	227	37,1	8,3	28,8	1,720	1,510	0,210	100
17	80	–	162	26,4	6,6	19,8	1,657	1,513	0,144	
18	55	60	90	31,0	6,8	24,2	1,662	1,518	0,156	80

ние 17) отметим появление смектической фазы. Введение метильного заместителя в положение 3 циклогексанового кольца также приводит к снижению температур плавления и просветления, но в меньшей степени, чем в рассмотренных выше случаях (ср. пары соединений 6 и 7, 12 и 13, 15 и 16). Замена фенильного кольца на пиридиновое (атом азота в α- или β-положениях) ведет к увеличению температур плавления и просветления (ср. свойства соединений 3 и 5, 6 и 9, 10), а введение между циклогексановым и пиридиновым кольцами гибкой $-CH_2-CH_2-$ связи вместо простой еще выше поднимает температуру плавления, нематическая фаза при этом исчезает (соединения 10 и 11). Заметим, что для фенильных аналогов (соединения 6 и 12) это не так [4].

Диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon$ для соединений с циклопентановым кольцом больше, а для соединений с 3-метильным заместителем в циклогексановом кольце – меньше по сравнению с циклогексановыми аналогами. В первом случае эффект связан с меньшим объемом циклопентанового кольца по сравнению с циклогексановым, во втором случае – к стерическому фактору (объем кольца с метильным заместителем больше) добавляется влияние небольшого дипольного момента метильной группы, направленного под углом к длинной оси молекулы, продольная составляющая которого противоположна направлению дипольного момента CN-группы [3]. Для производных пиридина увеличение или уменьшение $\Delta\varepsilon$ (ср. соединения 6, 9 и 10) связано с положением атома азота в пиридиновом кольце по отношению к CN-группе, если направление продольной составляющей дипольного момента атома азота совпадает с направлением дипольного момента CN-группы (α-положение), то $\Delta\varepsilon$ возрастает, в противном случае (β-положение) – $\Delta\varepsilon$ уменьшается.

Замена циклогексанового кольца на циклопентановое так же, как и введение метильного заместителя в циклогексановое кольцо приводит к существенному уменьшению оптической анизотропии (ср. соединения 3 и 4, 6, 7 и 8, 13 и 14), причем в последнем случае в большей степени, что связано с соответствующими изменениями в поляризуемости рассматриваемых соединений.

[3] На диэлектрические свойства цианопроизводных оказывают существенное влияние процессы димеризации [9], которые в данной работе не рассматривались.

Вязкость соединений с циклопентановым кольцом, судя по свойствам соединений 12, 14, 15, 17, меньше, чем с циклогексановым, что можно объяснить чисто стерическими факторами. Ими же можно объяснить и увеличение вязкости для соединений с метильным заместителем (соединения 13 и 14). При замене фенильного кольца на пиридиновое (соединения 3 и 5, 6 и 10) наблюдается обычное в таких случаях увеличение вязкости [7], связанное уже со спецификой межмолекулярного взаимодействия.

В целом, изменение физико-химических свойств при замене циклогексанового кольца на циклопентановое или на 3-метилциклогексановый фрагмент происходит в неблагоприятную сторону и поэтому использование их в жидкокристаллических материалах для электрооптических устройств возможно лишь, наверное, в каких-нибудь специальных случаях. В то же время эти соединения являются интересными объектами для научных исследований влияния химической структуры на физико-химические свойства.

Авторы благодарят Агафонову И. Ф., Гейвандову Т. А., Павлюченко А. И. и Безбородова В. С. за предоставленные образцы жидких кристаллов и некоторые данные по температурам фазовых переходов.

Список литературы

1. *Eidenschink R., Erdmann D., Krause J., Pohl L.* // Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 103.
2. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989.
3. *Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1356.
4. *Carr N., Gray G. W., McDonnell D. G.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 97. P. 13.
5. *Karamysheva L. A., Roitman K. V., Agafonova I. F. et al.* // 8th Liquid Crystal Conference of Socialist Countries. Abstracts. 27.08–02.09. 1989. Krakow, Poland, V. 1. P. A-46.
6. *Karamysheva L. A., Geyvandova T. A., Agafonova I. F. et al.* // Ibid. V. 1. P. A-29.
7. *Гребенкин М. Ф., Петров В. Ф., Титов В. В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1681.
8. *Grebyonkin M. F., Petrov V. F., Belyaev V. V. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 245.
9. *Schad Hp., Osman M. A.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75(2). P. 880.

Поступила в редакцию
15.V.1990

УДК 539.196.3

© 1991 г.

Петренко А. Н.

АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Рассчитаны молекулярные орбитали плоской молекулы формальдегида в приближении неэмпирического ограниченного метода Хартри – Фока для гауссовских базисов. На основании полученных результатов проанализировано изменение пространственной делокализации возбужденных электронных состояний карбонильной группы.

При переходе молекулы-донора в возбужденное синглетное или триплетное состояние следует ожидать увеличения расстояния туннелирования в реакциях переноса электрона [1]. Это происходит за счет увеличения пространственной делокализации волновой функции электрона при его возбуждении. Количественные оценки этих эффектов несомненно актуальны.

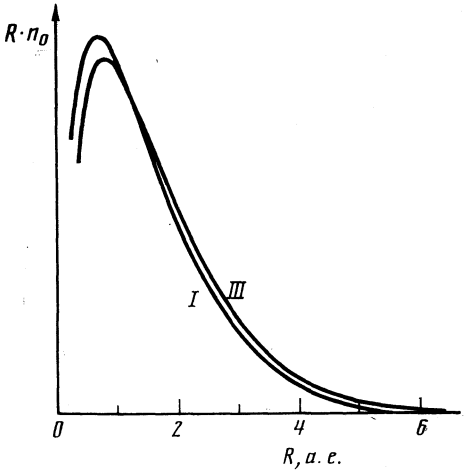


Рис. 1

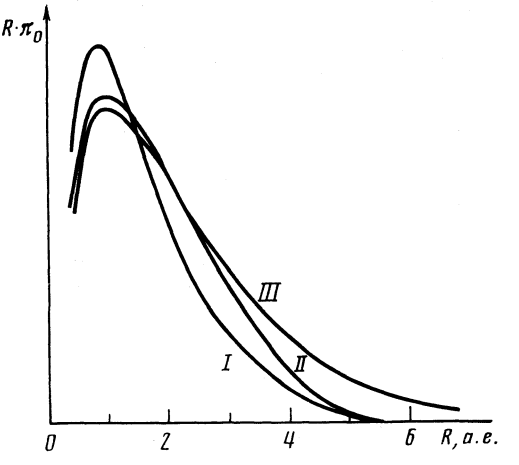


Рис. 2

Рис. 1. Радиальные части атомных функций кислорода (в относительных единицах) в граничной МО основного состояния формальдегида. Римскими цифрами указаны номера базисов

Рис. 2. Радиальные части атомных функций кислорода (в относительных единицах) в граничной МО $^3n\pi^*$-состояния формальдегида. Римскими цифрами указаны номера базисов

В данной работе на основании неэмпирических расчетов модельной молекулы формальдегида в различных электронных состояниях проанализировано изменение пространственной делокализации возбужденных электронных состояний карбонильной группы. Расчеты молекулярных орбиталей (МО) плоской молекулы H_2CO проводили в приближении неэмпирического ограниченного метода Хартри – Фока (ХФ) для гауссовских базисов [2, 3]. Использовались следующие гауссовские базисы:

$$(9s5p/4s)-[3s1p/1s][4,5], \quad \text{(I)}$$

$$(9s5p/4s)-[4s3p/3s][4], \quad \text{(II)}$$

$$(11s7p/6s)-[5s4p/3s][6] \quad \text{(III)}$$

Полностью контрактированный базис I для p-орбиталей углерода и кислорода – это ХФ атомные орбитали (АО), представленные в виде суммы пяти элементарных гауссовских функций (ГФ). В частично контрактированном базисе II p-АО определяются непосредственно в ходе молекулярных расчетов. При этом расконтрактированы ГФ с малыми показателями орбитальных экспонент, определяющие поведение волновых функций на периферии молекулы.

Наиболее широкий базис III включает ГФ с наименьшими показателями орбитальных экспонент и позволяет наиболее точно воспроизводить затухание МО.

На рис. 1 и 2 представлены графики радиальной зависимости n, π-АО кислорода, полученных на основе молекулярных расчетов с использованием базисов I–III. Данные АО рассчитывались по формуле

$$n_0(\pi_0) = \sum_{\mu}^{0} C_\mu G_\mu \Big/ \left(\sum_{\mu\nu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu}\right)^{1/2},$$

где C_μ – коэффициенты разложения соответствующей МО по контрактированным гауссовским орбиталям G_μ, принадлежащим атому кислорода, $S_{\mu\nu}$ – интегралы перекрывания между контрактированными орбиталями. Для основного состояния найденные n-АО (рис. 1), а также π-АО (в связывающей МО) различаются незначительно, они близки к хартри-фоковской АО свободного атома кислорода. Для АО соответствующих МО возбужденного электрона различия становятся существенно за-

метными, особенно с удалением от ядра. Рисунок 2 дает представление об этом эффекте для π-АО кислорода в граничной МО $^3n\pi^*$-состояния молекулы формальдегида. Несколько более заметен эффект для $^1n\pi^*$-состояния, менее ярко выражен для $^3\pi\pi^*$-состояния. Аналогичные эффекты имеют место и для углеродных АО.

Представленные данные показывают, что при возбуждении электрона существенно изменяется характер затухания его волновой функции на периферии молекулы. Если принять во внимание изменение затухания волновой функции вблизи области ван-дер-ваальсовского радиуса атома кислорода, то для карбонильных соединений следует ожидать изменения радиуса туннелирования электрона при их возбуждении в триплетное $^3n\pi^*$-состояние примерно в полтора раза.

Список литературы

1. *Ванников А. В., Гришина А. Д.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 12. С. 2056.
2. *Петренко А. Н., Авдеев В. И., Счастнев П. В.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 6. С. 9.
3. *Петренко А. Н., Авдеев В. И., Счастнев П. В.* // Там же. 1983. Т. 24. № 6. С. 21.
4. *Dunning T. H. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 7. P. 2823.
5. *Huzinaga S.* // Ibid. 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
6. *Salez C., Veillard A.* // Theor. Chim. Acta. 1968. V. 11. № 5. P. 441.

Хабаровский политехнический институт

Поступила в редакцию
5.VI.1990

УДК 549.211+541,183.59+537.311

© 1991 г.

Дерябкин В. Н., Пушкин А. Н., Рассомакин В. В., Руденко А. П., Тапраева Ф. М., Трухан Э. М.

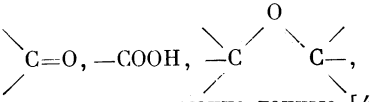
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Изучено влияние модифицирования порошка из синтетических алмазов водородом, метаном и воздухом на поверхностную СВЧ-проводимость и холловскую подвижность носителей зарядов. Показано, что алмаз, обработанный в смеси Муассана и характеризующийся наличием на его поверхности различных кислородсодержащихся функциональных групп, обладает величиной удельной проводимости, равной $\sigma_s = 0{,}7 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$; модифицирование такой поверхности при низких температурах водородом, метаном и воздухом не меняет σ_s. Установлено, что образование водородсодержащих функциональных групп и слоя неалмазного углерода, происходящее при воздействии на алмаз водорода и метана при температурах $>450°$ С, приводит к росту σ_s; модифицирование кислородом приводит к небольшому снижению σ_s. Холловская подвижность с ростом температуры модифицирования алмаза метаном падает, и связана, видимо, с переходом электронного состояния системы от характерного для полупроводника к характерному для металла.

Наличие на поверхности твердых тел различных функциональных групп или атомов способно изменить электронное состояние его поверхности, и следовательно, должно влиять на поверхностную проводимость этого тела. Так, авторы [1] установили, что поверхностная проводимость германия и кремния значительно изменяется при адсорбции на них различных газов. Хемосорбция газов, сопровождающаяся образованием на поверхности функциональных групп различной природы, также должна влиять на поверхностную проводимость полупроводников.

Известно, что алмаз является полупроводниковым материалом с большой шириной запрещенной зоны. Кроме того, поверхность алмаза в зависимости от условий

модифицирования может характеризоваться различным монофункциональным покровом (галоген-, кислород-, водородсодержащим) или же полифункциональным, содержащим разный набор функциональных групп [2]. Например, после окисления на поверхности алмаза могут быть разные кислородсодержащие группы



[3]. Учитывая изложенное и принимая во внимание данные [4] по изменению смачиваемости алмаза и увеличению его устойчивости в окислении воздухом и водяным паром после модифицирующего действия водорода и метана, можно предположить, что изменение природы функционального покрова алмаза при химическом модифицировании, а также полнота заполнения поверхности таким покровом, должны влиять и на его поверхностную проводимость. В связи с этим интересно было изучить влияние условий химического модифицирования алмаза на величину его удельной поверхностной проводимости и холловской подвижности свободных зарядов.

Экспериментальная часть. Исследовали образцы синтетического алмаза АС-100/80 мкм. Модифицирование проводили водородом, метаном и воздухом, а также обработкой кипящей смесью Муассана (50 об. ч. 96%-ной H_2SO_4, 30 об. ч. 30%-ного олеума, 30 об. ч. 57%-ной HNO_3).

Модифицирование водородом и метаном осуществляли в проточной установке по методике [5] при 20–900° С. Образцы алмаза помещали в кварцевой лодочке в реактор при комнатной температуре, пропускали газ-модификатор для вытеснения воздуха из реакционного пространства. После полного вытеснения воздуха реактор помещали в печь, нагретую до заданной температуры. Адсорбционное равновесие при модифицировании алмаза водородом и метаном при 20° С, согласно [6], достигается через 2–3 ч и при 100° С и выше – через 1 ч. В соответствии с этим выбирали время модифицирования. По окончании модифицирования реактор вынимали из печи и охлаждали в токе газа-модификатора.

Для определения электрофизических параметров алмазного порошка использовали сверхвысокочастотный (СВЧ) мстод измерения электропроводности и подвижности свободных зарядов. Метод не требует омических контактов с измеряемым объектом и применим к неоднородной среде, каковой и является исследуемый мелкодисперсный материал. Сущность метода микроволновой (СВЧ) проводимости описана в [7] и заключается в измерении диэлектрических потерь в образце при его введении в высокочастотное электрическое поле. Следует отметить, что микроволновая проводимость как мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости характеризует не величину смещения электронной плотности под действием поля, а «электрическую вязкость» среды, в которой происходит это смещение. Поэтому данный метод несет информацию о скорости локальных перемещений электронной плотности под действием приложенного электрического поля. Теоретические основы метода изложены в [8].

Измерения эффекта Холла проводили на установке, аналогичной описанной в [9]. Фактически исследуемой величиной в данном случае было фарадеевское вращение плоскости поляризации электромагнитного СВЧ-колебания на образце. Применимость подобного метода к изучению мелкодисперсных сред рассмотрена в работе [9], в которой показано, что на частотах $\sim 10^{10}$ Гц можно получить достоверные значения подвижности носителей зарядов для мелкодисперсных сред (небольшие, $\sim 10^2$ Å, проводящие включения в среде, не содержащей свободных носителей). Этим методом было установлено, что результаты измерений хорошо воспроизводятся при изменении массы навески (рис. 1, кривые *1–3*).

Обсуждение результатов. Алмазный порошок, обработанный в смеси Муассана, характеризующийся наличием на его поверхности различных кислородсодержащих функциональных групп, как видно из рис. 1 (кривая *3*), обладает величиной удельной проводимости, равной $\sigma_s = (0{,}6 \div 0{,}9) \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$. Обработка такого образца воздухом, водородом и метаном при температурах ниже 450° С не влияет на величину микроволновой проводимости (см. рис. 2, кривые *1–3*). Таким образом, образующиеся на поверхности алмаза физически адсорбированные слои водорода, метана и кислорода, видимо, не влияют на проводимость. Увеличение температуры взаимодействия алмаза с газами выше 450° С приводит к заметному изменению σ_s, причем при обработке воздухом проводимость уменьшается (рис. 2, кривая *3*), а при обработке водородом и метаном – увеличивается (кривые *1* и *2*); скорость этих изменений особенно велика при температурах выше 600° С.

Эффект Холла, характеризующий подвижность носителей заряда, для образца, модифицированного метаном при 250° С составляет $U_x = 300$ см^2/В·с (рис. 2, кривая *4*), что соответствует *n*-типу проводимости. Значение холловской подвижности резко па-

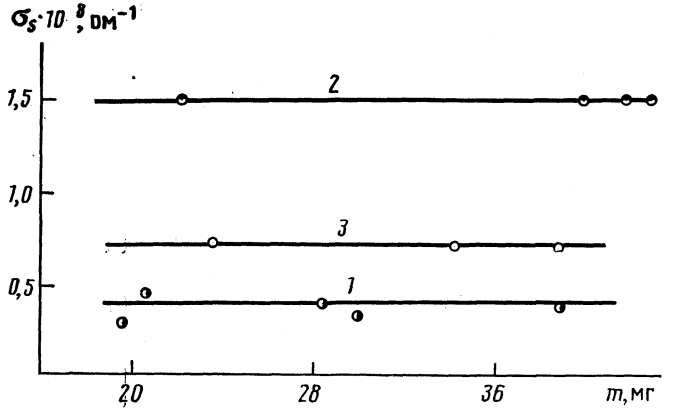


Рис. 1. Зависимость микроволновой проводимости (СВЧ) алмазного порошка от массы образца; *1* – после окисления воздухом при 650° С в течение 1 ч; *2* – после модифицирования метаном при 650° С в течение 1 ч; *3* – после обработки в смеси Муассана

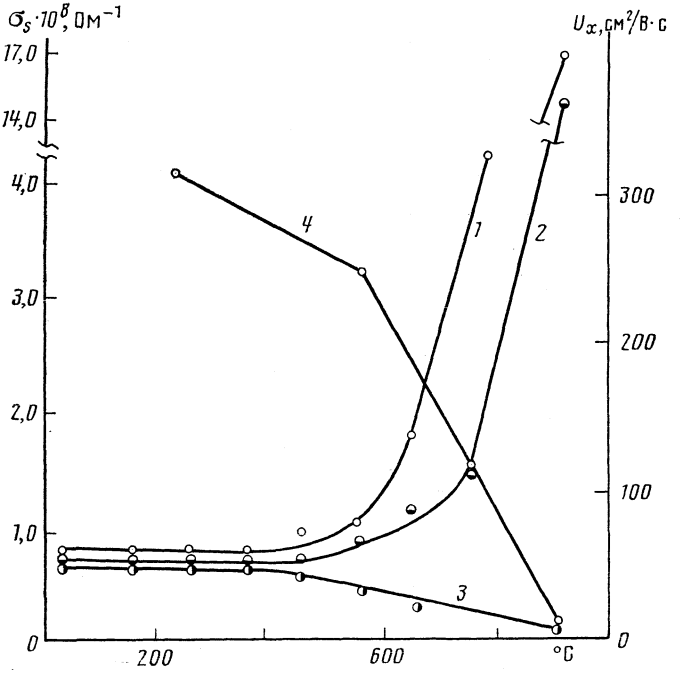


Рис. 2. Зависимости величины микроволновой (СВЧ) проводимости (σ_s) алмазного порошка от температуры его модифицирования водородом (*1*), метаном (*2*), воздухом (*3*) и холловской подвижности зарядов U_x (*4*) от температуры модифицирования алмаза метаном

дает с увеличением температуры модифицирования алмаза метаном и при 900° С не превышает нескольких единиц $см^2/В \cdot с$.

Совокупность полученных значений СВЧ-электропроводности и подвижности свободных зарядов позволяет оценить концентрацию свободных зарядов на поверхности алмаза, обработанного смесью Муассана ($0{,}6 \cdot 10^8$ $см^{-2}$), и на поверхности после высокотемпературного модифицирования метаном ($0{,}6 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$). Рост концентрации свободных зарядов и падение их подвижности можно интерпретировать как свидетельство перехода электронного состояния поверхности алмаза от характерного для полупроводника к характерному для металла.

С полученными данными согласуется и уменьшение электропроводности с ростом температуры после модифицирования алмаза кислородом (рис. 2, кривая *3*). Такой эффект и следовало ожидать для материала с проводимостью *n*-типа. Однако, учитывая, что при высоких температурах в атмосфере водорода или метана возможны, наряду с частичным восстановлением полифункционального кислородсодержащего покрова алмаза на водородсодержащий, также и образование слоя неалмазного углерода и изменение структуры приповерхностного слоя алмазных кристаллов, нельзя утверждать об однозначности объяснения зарегистрированных эффектов. В самом деле, образование водородсодержащих функциональных групп должно облегчать электронный перенос, и поверхностная проводимость должна увеличиваться; с другой стороны, слои неалмазного углерода полициклического ароматического характера, имеющие единую сопряженную систему π-электронов, также могли бы обусловить резкое увеличение проводимости.

Список литературы

1. *Боонстра А.* Поверхностные свойства германия и кремния. М.: Мир, 1970. 176 с.
2. *Смирнов Е. П., Гордеев С. К.* Алмазы: Получение, свойства, применение. Л., 1984. 73 с.
3. *Sappok R., Boehm H.* // Carbon. 1968. B. 6. № 5. S. 573.
4. *Пушкин А. Н., Тапраева Ф. М., Кулакова И. И., Руденко А. П.* // Сверхтвердые материалы. 1987. № 3. С. 5.
5. *Кулакова И. И., Штурман В. Л., Руденко А. П.* // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1978. Вып. 7. С. 1.
6. *Пушкин А. Н., Кулакова И. И., Руденко А. П.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 50. № 8. С. 1947.
7. *Трухан Э. М.* // Новые физические методы в биологических исследованиях. М.: Наука, 1987.
8. *Трухан Э. М.* // ФТТ. 1962. № 12. С. 3496.
9. *Трухан Э. М.* // Радиотехника и электроника. 1966. Т. 11. № 7. С. 1257.

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

Поступила в редакцию
13.VI.1990

УДК 669.72.15; 622.7.

© 1991 г.

Лось Г. П., Зиновьев О. И., Савицкий А. А., Скороходов И. И., Маргулис М. А.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗВУКОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. СИНТЕЗ ПЕНТАМЕТИЛПЕНТАФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАСИЛАНА

На примере реакции конденсации метилфенилдихлорсилана с металлическим натрием в толуоле при 100° С изучены основные закономерности превращения дигалоидсиланов в олигомерные полисиланы при воздействии акустической кавитации и в ее отсутствие. Сравнительные исследования проведены методами газо-жидкостной и гель-проникающей хроматографии. Обнаружено, что в обоих случаях в ходе реакции образуется смесь олигомерных полисиланов, имеющих как циклическое, так и линейное строение молекул. Показано, что ультразвуковое воздействие приводит к их взаимным колебательным превращениям и, наконец, к полному переходу полисиланов линейного строения в циклические; наблюдается гетерогенный аналог реакции Белоусова – Жаботинского. Предложен вероятный механизм колебательной реакции.

Интенсификация химических процессов, возможность управления химическими реакциями посредством ультразвукового воздействия привлекают в последнее время все большее число исследователей. Многочисленные примеры звукохимических реакций приведены в обзорах [1–3]. Звукохимические реакции хлорсиланов со щелочными металлами изучались в работах [4, 5]. Авторами [4] обнаружено, что воздействие ультразвука увеличивает выход дисиланов при взаимодействии монохлорпроизводных и циклических полисиланов при конденсации дигалогенсиланов металлическим литием. Авторами [5] сообщалось о новой возможности синтеза полисиланов при низкотемпературной звукохимической реакции дихлорсиланов с металлическим натрием. Авторами [6] при изучении кинетики реакции звукохимического синтеза додекаметилциклогексасилана в тетрагидрофуране было показано, что циклические производные получаются не сразу, а через промежуточные стадии образования полимерных молекул полидиметилсилана. Установлено, что полидиметилсиланы практически нерастворимы в известных растворителях, поэтому исследования кинетики накопления и расходования промежуточных соединений в реакции синтеза додекаметилциклогексасилана возможно только косвенными методами.

Нами поставлена цель изучить кинетику звукохимического синтеза пентаметилпентафенилциклопентасилана. Промежуточные соединения – полиметилфенилсиланы в этом случае хорошо растворимы, и, следовательно, доступны для прямых исследований методами гель-хроматографического анализа.

Экспериментальная часть. Нами проведено сравнительное изучение кинетики реакции метилфенилдихлорсилана (I) с металлическим литием в тетрагидрофуране при ультразвуковом воздействии и в его отсутствие. Реакцию в ультразвуковом поле проводили в стеклянной трехгорловой колбе объемом 100 см^3. Ультразвуковое излучение поступало в реакционную смесь через волновод магнитострикционного излучателя, питающегося от ультразвукового генератора УЗДН-2Т. Реакционную смесь термостатировали. Температуру контролировали по показаниям термопары, опущенной в реакционную смесь, которая находилась в атмосфере сухого инертного газа – аргона.

В реакционную колбу, содержащую 48 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и 0,65 г лития, вводили 6,8 мл I. Содержимое колбы подвергали воздействию ультразвуковых волн с частотой 22 кГц, общей отдаваемой в раствор мощностью 50 Вт. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые исследовали методами гель- и газо-жидкостной хроматографии. Реакцию без воздействия ультразвука проводили при тех же условиях, вводя в колбу вместо концентратора магнитострикционного излучателя скоростную мешалку.

Содержание I в смеси определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе «ЦВЕТ-100» с использованием катарометра в качестве детектора. Была использована хроматографическая колонка диаметром 0,4 см и длиной 1 м, заполненная 15% ФЧЭ на цветохроме 3 К, обработанном диметилдихлорсиланом. Режим работы: исходная температура колонки – 50° С, запрограммированное повышение температуры колонки со скоростью 20 К/мин до температуры 350° С. При расчетах использовали метод внутреннего стандарта. Стандарт – растворитель.

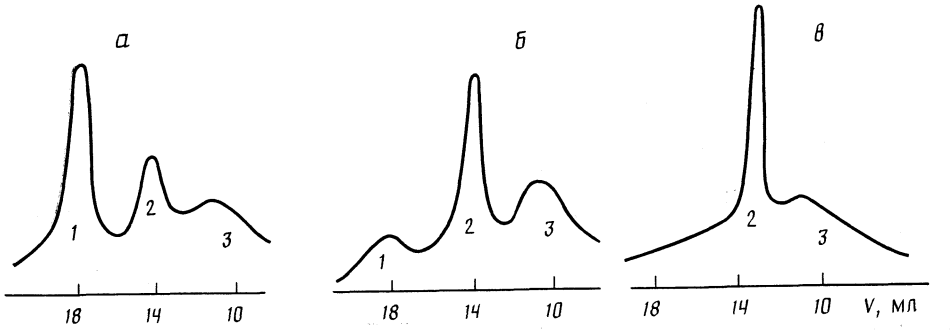


Рис. 1. Типичные гель-хроматограммы реакционной смеси процесса, протекающего без ультразвукового воздействия при 20° С. Пробы отобраны через 10 (*а*), 60 (*б*) и 180 мин (*в*) после начала реакции

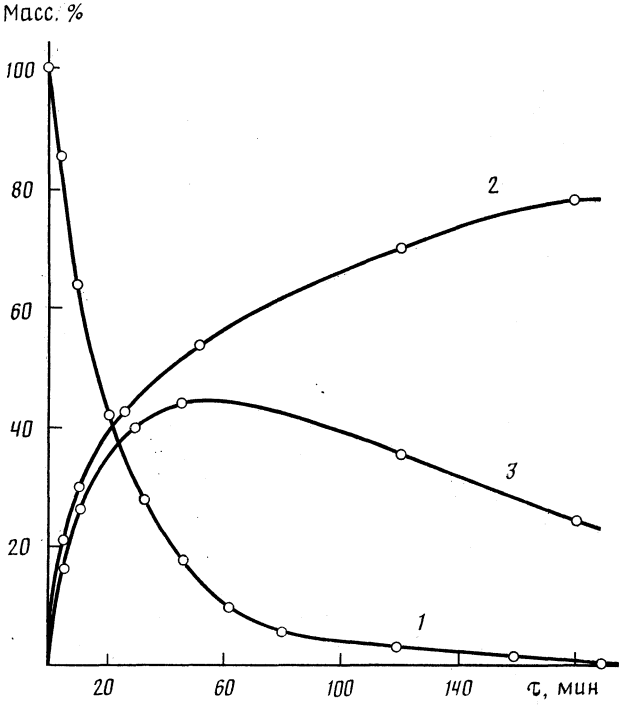


Рис. 2. Кинетические кривые расходования I (*1*) и накопления II (*2*) и III (*3*) без ультразвукового воздействия при 20° С

Гель-хроматографический анализ был выполнен на хроматографе фирмы «КНАУЭР» с системой стирогелевых колонок и рефрактометрическим детектором. Элюент – тетрагидрофуран, скорость протока – 1 мл/мин, концентрация растворов – 10 мг/мл, температура – 20° С.

Обсуждение результатов. На рис. 1. представлены типичные гель-хроматограммы, полученные при анализе реакционной смеси процесса, протекающего без ультразвукового воздействия при интенсивном перемешивании. Вначале наблюдается тримодальный характер молекулярно-массового распределения, в котором низкомолекулярная мода *1* соответствует исходному соединению I, мода *2* – циклическому производному пентаметилпентафенилциклопентасилану (II), мода *3* – промежуточным ли-

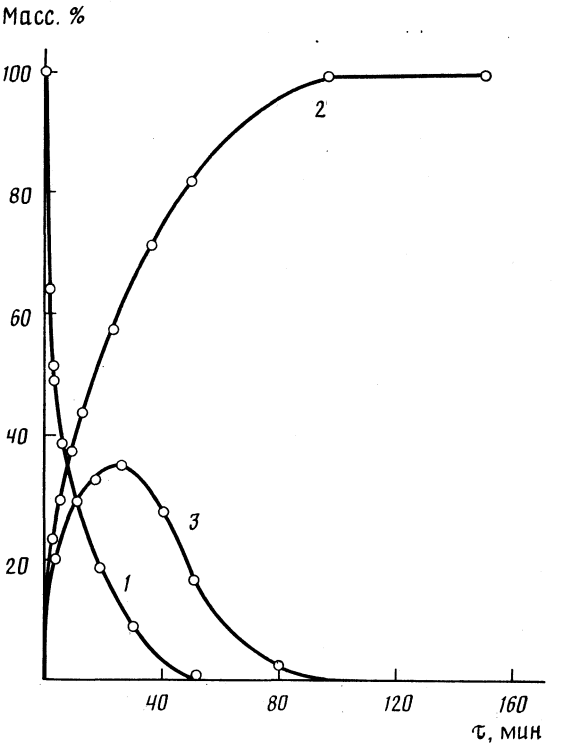


Рис. 3. Кинетические кривые расходования I (*1*) и накопления II (*2*) и III (*3*) при ультразвуковом воздействии при 20° С

нейным полимерным соединениям. Затем исходный I исчезает. Полимерные линейные образования со временем практически полностью переходят в циклическое производное – молекулы II. Гель-хроматограммы, полученные при анализе реакционной смеси звукохимической реакции, качественно не отличаются от приведенных на рис. 1.

На рис. 2, 3 приведена часть полученных кинетических кривых убыли I и накопления II, а также временные зависимости концентрации промежуточных продуктов реакции, которые, как принято считать, представляют смесь линейных олигомерных молекул. Данные получены при обработке результатов гель-хроматографического анализа. Следует отметить, что концентрация I в ходе реакции в обоих случаях снижается монотонно, причем в опытах с ультразвуковым облучением значительно быстрее, чем в стандартных условиях. Линейность полулогарифмических анаморфоз указывает на первый порядок кинетического уравнения относительно I (рис. 4).

Кинетические кривые накопления II оказались значительно сложнее. Анализ данных, представленных на рис. 2, 3, показывает, что накопление II проходит через стадию образования промежуточных соединений, как принято считать, линейных олигомерных молекул. Концентрация промежуточных продуктов, изменяясь со временем, проходит через максимум. Величина максимума и время его наступления существенно уменьшаются при ультразвуковом воздействии. В случае стандартного синтеза максимум имеет более пологую форму, чем при звукохимической реакции. Под действием ультразвука изменяется форма кинетических кривых, описывающих накопление II, наблюдается явно выраженный стадийный механизм реакции.

Зависимости средней степени ассоциации промежуточных олигомеров от времени представлены на рис. 5. Анализ приведенных данных показывает, что величина средней степени ассоциации промежуточных олигомерных соединений в ходе реакции при ультразвуковом воздействии и в случае стандартного синтеза проходит через максимум. Звукохимическое воздействие не приводит к качественному изменению зависимости от времени, но несколько уменьшает величину максимума и задерживает наступление максимума во времени. Максимальная средняя степень ассоциа-

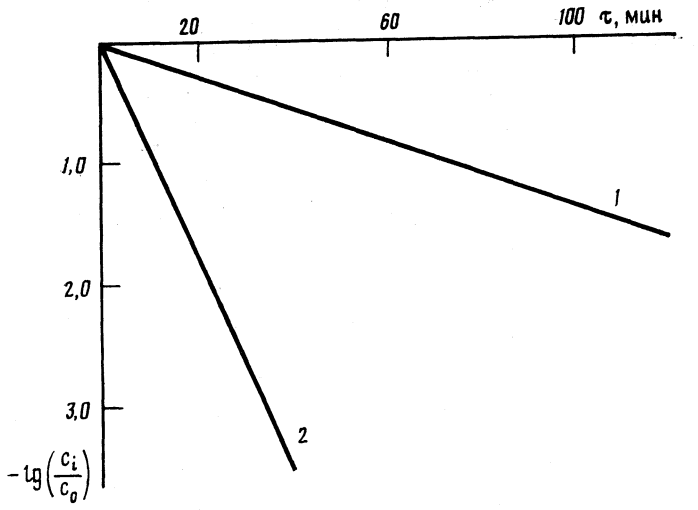


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы зависимостей концентрации I от времени: прямая *1* соответствует кривой *1* на рис. 2, прямая *2* соответствует кривой *1* на рис. 3

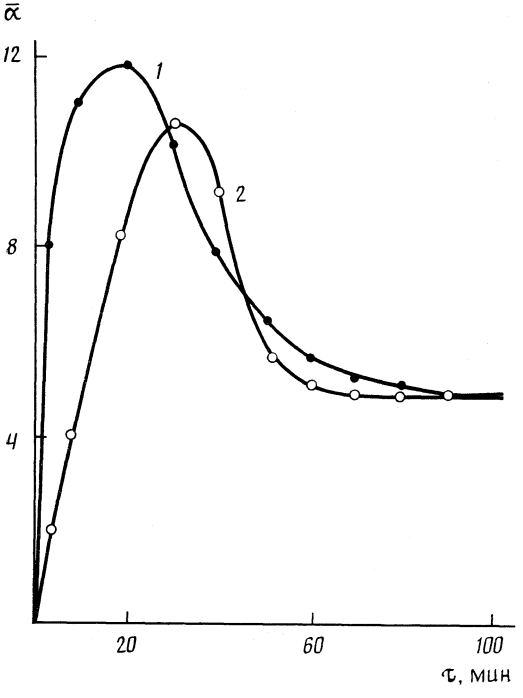


Рис. 5. Зависимость средней степени ассоциации промежуточных олигомерных продуктов III от времени: кривая *1* соответствует звукохимическому синтезу, кривая *2* соответствует неозвученному синтезу при 20° С

ции в обоих случаях невелика и примерно равна 10. Действие ультразвука несколько уменьшает время жизни и длину цепи олигомерных цепочек, но, по-видимому, существенным образом не изменяет механизм их образования.

Рассмотрим более подробно механизм реакции. Согласно общепринятым представлениям, при взаимодействии хлорсиланов со щелочными металлами первичным является перенос электрона от щелочного металла к галогену и образование соответствующего анион-радикала $[Cl_2SiRR']^{\cdot-}$. Последний, отщепляя анион Cl^-, превращается в силильный радикал $[ClSiRR']^{\cdot}$. Активность этого радикала увеличивается по мере роста радикальной цепи. Силильный радикал, взаимодействуя со щелочным металлом, превращается в анион $[ClSiRR']^-$, который после отщепления электрона и аниона хлора превращается в соответствующий силилен SiRR':

$$Cl_2SiRR' + Na \longrightarrow RCl_2SiRR']^{\cdot-} \longrightarrow [ClSiRR']^{\cdot} + Na$$

$$\downarrow Na$$

$$[ClSiRR']^- + Na^+ \longrightarrow SiRR': + NaCl$$

Таким образом, возможно несколько вариантов роста цепи полисиланов, основными из которых являются: рост цепи за счет взаимодействия силильных радикалов, анионный механизм полимеризации и получение полимерных или олигомерных цепочек при взаимодействии силиленовых частиц. Множественность механизмов приводит к полимодальности молекулярно-массовых распределений получаемых продуктов реакции. В полярных растворителях, стабилизирующих заряженные частицы, по-видимому, основную роль играет ионный или ионно-радикальный механизм полимеризации, приводящий, как правило, к получению олигомеров, имеющих циклическое строение. В неполярных растворителях преимущественным образом осуществляется радикальный механизм роста молекул, приводящий в основном к получению смесей линейных полимерных молекул с циклическими олигомерами. В обоих случаях образованию линейных олигомерных молекул способствуют кинетические факторы [7], но циклические олигомеры более термодинамически выгодны.

Нами показано, что воздействие ультразвука существенным образом изменяет механизм реакции в неполярных растворителях, приводит к колебательным превращениям полимер – цикл и, со временем, к полному переходу полимерных молекул в циклические [8]. В то же самое время результаты данной работы и анализ данных, полученных нами при изучении кинетики реакции диметилдихлорсилана в аналогичных условиях, не указывает на какие-либо существенные изменения механизма реакции при ультразвуковом воздействии. Это служит подтверждением преимущественного вклада анионного механизма синтеза полисиланов в полярных растворителях.

Список литературы

1. *Margulis M. A.* // Ultrasonics. 1985. V. 23. № 4. P. 157.
2. *Moon S., Dychim C., Cooney J.* // Tetrahedron Letters. 1979. V. 20. № 41. P. 3917.
3. *Luche G. L., Petrier C., Duprey C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7924.
4. *Boudjouk P., Han B. H.* // Tetrahedron Letters. 1981. V. 22. № 39. P. 3813.
5. *Matyjaszewsky K., Chen Y. L., Kin H. K.* // J. Amer. Chem. Soc., Symposium Series. 1988. V. 360. № 1. P. 78.
6. *Лось Г. П., Зиновьев О. И., Башкирова С. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 572.
7. *West R., Maxka J.* // J. Amer. Chem. Soc., Symposium Series. 1988. V. 360. № 1. P. 6.
8. *Лось Г. П., Савицкий А. А., Скороходов И. И., Зиновьев О. И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2641.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
Москва

Поступила в редакцию
18.VI.1990

УДК 541.7:546.273.171
© 1991 г.

Пятернев С. В.

О ПОЛИМОРФНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА В КУБИЧЕСКИЙ

Из равенства потенциалов Гиббса графитоподобного и кубического нитрида бора при температуре 2000 К и давлении 3,22 ГПа получено значение энтальпии превращения графитоподобный нитрид бора – кубический нитрид бора при 0 К, которое оказалось равным – 6,4±1,1 кДж·моль$^{-1}$. Показано, что линия равновесия пересекает ось температур при 780 К.

Авторы [1], основываясь на своих экспериментальных данных по теплоемкости и энтальпии образования кубического нитрида бора, рассчитали величину потенциала Гиббса для полиморфного превращения графитоподобный нитрид бора ($BN_г$) – кубический нитрид бора ($BN_к$) и установили, что линия равновесия данного превращения пересекает ось температур при 1540 К.

Линию равновесия полиморфного превращения получают или экспериментально или расчетным путем из условия равенства потенциалов Гиббса для фаз. В [2] сообщается, что линии равновесия $BN_г$–$BN_к$ в условиях прямого и каталитического превращения существенно отличаются. Авторы [3], использовав данные по температурной зависимости теплоемкости модификаций нитрида бора и линейное приближение зависимости декремента объема превращения от температуры и давления, получили уравнение линии равновесия превращения. В предположении, что линия равновесия совпадает с T, p-параметрами перехода, регистрируемые в экспериментах по синтезу кубического нитрида бора, получили значение энтальпии превращения при 0 К и линию равновесия $BN_г$–$BN_к$.

Вопросы фазовых превращений при высоких давлениях рассмотрены в [4]. Фазовый переход $BN_г$–$BN_к$ протекает по диффузионному механизму и характеризуется гистерезисом термически-активируемого превращения. Равновесное протекание фазового перехода возможно лишь при температурах, близких к температуре плавления нитрида бора. При уменьшении температуры гистерезис превращения возрастает. Начало обратного превращения при давлении 0,1 МПа наблюдается при температуре 1930 К [5]. Результаты работ [1–3, 5] представлены на рисунке. По-видимому, линия *2* более соответствует кинетической кривой, чем линии равновесия. Область нахождения линии равновесия ограничена кинетическими кривыми прямого и обратного перехода, т. е. сверху линией *2*, а снизу линией *5*. Линия равновесия *3* из работы [2] является наилучшим приближением.

Цель данной работы – определить энтальпию превращения при 0 К и положение линии равновесия превращения $BN_г$–$BN_к$ методом, изложенным в [3]. Линия фазового равновесия определяется равенством термодинамических потенциалов Гиббса фаз

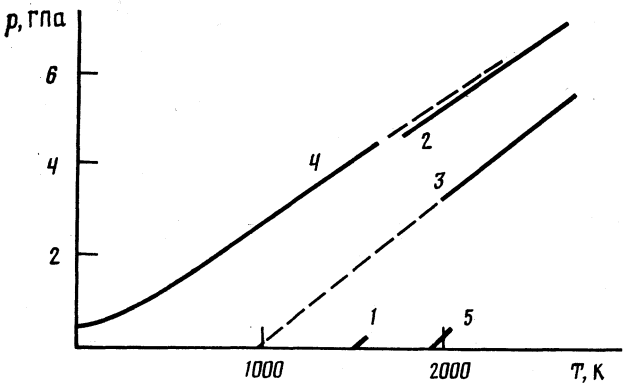
$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^\circ + \int_0^p \Delta V\, dp = 0.$$

Величину ($\Delta G_T^0 - \Delta G_0^0$) превращения можно определить по известным зависимостям теплоемкости фаз от температуры. Теплоемкость $BN_г$ в диапазоне температур 5–1650 К определена в [6, 7], а $BN_к$ в диапазоне температур 5–1000 К – в [8, 9]. При температурах выше 500 К отличие теплоемкостей модификаций незначительно, поэтому величину ($\Delta G_T^0 - \Delta G_0^0$) можно представить зависимостью

$$\Delta G_T^0 - \Delta G_0^0 = \Delta H - T\Delta S,$$

где $\Delta H = -1{,}62 \pm 0{,}15$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S = -10{,}2 \pm 0{,}4$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Абсолютные отклонения величин ΔH и ΔS определены из условия 1%-ной точности измерения теплоемкости. Энтальпия превращения при 0 К может быть найдена из уравнения

$$\Delta G_0^\circ = T\Delta S - \Delta H - \int_0^p \Delta V\, dp.$$



Линии равновесия превращения $BN_г$–$BN_к$ (*1–4*) и линия начала обратного превращения $BN_к$–$BN_г$ (*5*): *1* – [1], *2*, *3* – [2], *4* – [3], *5* – [5]

Выберем температуру 2000 К для расчета величины ΔG_0^0. Данная температура характеризует верхний предел температурной стабильности кубического нитрида бора. При этой температуре равновесное давление равно 3,24±0,13 ГПа [2]. Проведем оценку разности потенциалов фаз при сжатии до давления 3,24 ГПа при температуре 2000 К. Значения мольных объемов, коэффициентов термического расширения и сжимаемости фаз приведены в [10]. Оценка величины изотермического изменения ΔG при сжатии дала значение – 12,4±0,7 кДж·моль$^{-1}$. Соответственно $\Delta G_0^0 = -6{,}4 \pm 1{,}1$ кДж·моль$^{-1}$. Зависимость потенциала Гиббса превращения $BN_г$–$BN_к$ при давлении 0,1 МПа от температуры

$$\Delta G_T^0, \text{ кДж·моль}^{-1} = -(8{,}0 \pm 1{,}1) + (10{,}2 \pm 0{,}4) \cdot T,$$

где T – температура в кК. Условие $\Delta G_T^0 = 0$ соответствует точке пересечения кривой равновесия с осью температур. Температура, ограничивающая область термодинамической стабильности $BN_к$, равна 780±120 К. Данная температура в 2 раза меньше значения, полученного в [1], но подтверждает вывод авторов [1] о термодинамической стабильности $BN_к$ при нормальном давлении.

Линия равновесия $BN_г$–$BN_к$ может быть представлена параболой

$$p, \text{ ГПА} = (T(\text{кК}) - 0{,}78) \cdot (2{,}39 + 0{,}22\,(T(\text{кК}) - 0{,}78).$$

Парабола является интерполяционной формулой, проходящей через точки (780 К, 0 ГПа), (2000 К, 3,24 ГПа) и (2800 К, 5,72 ГПа). Данная зависимость объединяет результат, полученный в настоящей работе, и линию равновесия из [2].

Список литературы

1. *Соложенко В. Л., Леонидов В. Я.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3245.
2. *Сирота Н. Н., Мазуренко А. М.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 4. С. 884.
3. *Сирота Н. Н., Кофман Н. А.* // Там же. 1979. Т. 249. № 6. С. 1346.
4. *Эстрин Э. И.* // Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургия, 1978. № 5. С. 28.
5. *Milledge M. J., Nave E., Weller F. H.* // Nature. 1959. V. 184. № 4687. P. 715.
6. *Сирота Н. Н., Кофман Н. А., Петрова Ж. П.* // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1975. № 6. С. 75.
7. *McDonald R. A., Stull D. R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1918.
8. *Сирота Н. Н., Кофман Н. А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 6. С. 1316.
9. *Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Топор Н. Д.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. № 3. С. 494.
10. *Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.* Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наук. думка, 1979.

Саратовский филиал
Института машиноведения
им. А. А. Благонравова АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1990

УДК 539.19; 541.5

© 1991 г.

Суворов Б. А.

О ВНЕШНИХ ВАКАНТНЫХ ОРБИТАЛЯХ В ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНАХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Исследовано влияние внешних вакантных орбиталей на результаты расчета спектроскопических ионов Li_2^+, Be_2^+, Na_2^+, K_2^+.

В [1] показано, что элементы периодической системы в химических соединениях в случае определенного положительного заряда на них могут использовать в химических связях те или иные внешние вакантные орбитали. Тип вакантной атомной орбитали (АО) определяется местом элемента в периодической системе. Так, для Li, Be – это 2*p*-АО, для Na–3*p*-АО, для K–4*p*-АО.

В настоящей работе исследуется влияние этих АО на результаты расчета спектроскопических постоянных положительных ионов двухатомных молекул M_2^+ (M=Li, Be, Na, K): энергию диссоциации (D_e), межатомное расстояние (R_e), частоту колебания (ω_e), ангармоническую постоянную ($\omega_e x_e$), вращательную постоянную (B_e). Особый интерес представляет величина энергии диссоциации M_2^+. Как известно, при переходе от M_2 к M_2^+ величина энергии связи молекулярного катиона уменьшается или увеличивается по сравнению с энергией связи нейтральной молекулы в зависимости от того, являются ли граничные электроны нейтральной молекулы соответственно связывающими или разрыхляющими. Экспериментальные данные за редким исключением (Li_2^+, Na_2^+, K_2^+) подтверждают этот вывод. Из качественной схемы МО неясно, почему при переходе от Li_2 к Li_2^+, т. е. при удалении электрона со связывающей МО $2G_g$ молекулы Li_2 система стабилизируется: $D_e(Li_2)=1{,}056$ эВ, $D_e(Li_2^+)=1{,}298$ эВ. Подобное изменение энергии диссоциации наблюдается и для пар Na_2 и Na_2^+, K_2 и K_2^+.

Примером «нормального» случая является переход от H_2 с энергией диссоциации 4,752 эВ к H_2^+ с энергией диссоциации 2,818 эВ или упрочение, например, F_2^+ ($D_e=2{,}73$ эВ) по сравнению с F_2 ($D_e=1{,}61$ эВ) – в этом случае из F_2 удаляется антисвязывающий электрон. Изменение энергии диссоциации лития, натрия, калия для перехода $M_2 \rightarrow M_2^+$ в литературе объясняется либо уменьшением энергии отталкивания между электронным зарядом nG_g-орбитали (этот заряд уменьшается вдвое при ионизации M_2) и зарядом остова молекулы, что стабилизирует систему, несмотря на потерю одного связывающего электрона [2], либо статической поляризацией в ионе, которая не представлена в случае нейтральной молекулы [3]. Возможно, это отчасти и справедливо, однако, только отчасти, так как не объясняет того факта, что в H_2 и H_2^+, N_2 и N_2^+, O_2 и O_2^+ и т. д. изменение энергии диссоциации происходит по «правилам».

По нашему мнению, определенная часть указанного эффекта может быть объяснена участием в химической связи ионов Li_2^+, Na_2^+, K_2^+ внешних вакантных орбиталей. Эти орбитали часто используются в квантово-химических расчетах соединений с участием M (M=Li, Be, Na, K). Так, 2*p*-АО вводится в базисы при расчетах многих соединений лития и бериллия, например, для «гибкости» базиса в расчетах LiH [4], 3*p*-АО – при расчете соединений натрия и т. д. Такие орбитали обычно рассматриваются как «поляризационные». Однако, по-видимому, в зависимости от величины положительного заряда на атоме в молекуле, близости энергий вакантных и валентных орбиталей, вакантные орбитали могут оказывать влияние на свойства молекул, сравнимое с влиянием валентных орбиталей. При расчете Li_2^+, Na_2^+ именно введение вакантных 2*p*- и 3*p*-АО соответственно позволяет получить 97% экспериментальной энергии диссоциации (см. ниже).

Ионы Li_2^+, Be_2^+, Na_2^+, K_2^+ были рассчитаны неэмпирическим методом в неограниченном приближении Хартри – Фока с использованием в качестве базисных гауссовых функций (MINI-4), а также базисов типа 63 для лития [5]. Основное достоинство этих функций заключается в том, что параметры базисных функций оптимизированы для данного способа группировки. Это позволило уменьшить эффекты нефизического понижения энергии в результате улучшения описания АО данного центра с помощью АО других центров, т. е. уменьшить суперпозиционную ошибку, что исключительно важно для расчета энергии диссоциации. Ионы Li_2^+, Be_2^+, Na_2^+, K_2^+ рассчитывались как с включением вакантных орбиталей (далее базис MINI-4*), так и без них (далее базис MINI-4). Экспоненты гауссовых функций вакантных орбиталей взяты из [5]. Расчеты выполнены с оптимизацией по энергии масштабных фак-

Спектроскопические постоянные ионов Li_2^+, Be_2^+, Na_2^+, K_2^+

Базис	D_e, эВ	R_e, Å	ω_e, см$^{-1}$	$\omega_e x_e$, см$^{-1}$	B_e, см$^{-1}$
		Li_2^+, $X^2\Sigma_g^+$			
MINI-4*	1,271	3,20	254,0	1,691	0,467
MINI-4	0,436	3,60	337,0	4,070	0,369
Опыт [9]	1,298 [8]	3,11	262.0	1,715	0,496
		Be_2^+, $X^2\Sigma_u^+$			
MINI-4*	1,333	2,53	471.0	5,162	0,541
MINI-4	0,364	2,75	241.0	4,937	0,490
Расчет [10]	–	2,41	454,7	10,61	0,644
		Na_2^+			
MINI-4*	0,971	3,70	123,7	0,92	0,106
MINI-4	0,484	3,90	184,0	2,164	0,369
Расчет [11]	0,986 [8]	3,54	126,0	0,210	0,117
		K_2^+			
MINI-4*	0,653	4,65	73,0	0,251	0,398
MINI-4	0,340	4,90	47,6	1,880	0,355
Расчет [11]	0,804 [8]	4,79	67,0	–	–

торов ГФ и вариацией этих факторов в зависимости от межатомных расстояний. Такие расчеты позволили построить потенциальные кривые и определить на их основе спектроскопические постоянные (метод Данхэма). Энергии диссоциации определялась по уравнению

$$D_e = E(R) - E^{M(M^+)} - E^{M^+(M)},$$

где $E(R)$ – энергия иона M_2^+; $E^{M(M^+)}$, $E^{M^+(M)}$ – энергии M и M^+, вычисленные в том же базисе, который используется при расчете E.

В данном случае использовался метод устранения суперпозиционной ошибки, предложенный в [6]. Результаты расчета представлены в таблице. Введение вакантных орбиталей позволяет удовлетворительно рассчитать величины энергии диссоциации Li_2^+, Na_2^+, K_2^+, причем согласно расчетам именно благодаря этим орбиталям $D_e^{расч}(M_2^+) > D_e^{эксп}(M_2)$. Влияние вакантных орбиталей на величину D_e, по-видимому, объясняется следующим образом. Расчеты показали, что с ростом положительного заряда на атоме происходит сжатие его валентных орбиталей, введение вакантных орбиталей способствует переносу заряда с валентных орбиталей на вакантные, сжатие валентных орбиталей при этом несколько уменьшается. Так, в Li_2^+ заселенность $2s$-АО равна 0,38е, $2p$ – 0,12е; в Be_2^+ – $2s$ – 1,32е, $2p$ – 0,18е; K_2^+ – $4s$ – 0,38е, $4p$ – 0,12е. Подобная делокализация электронной плотности в ионах M_2^+ повышает энергию связи в них, несмотря на потерю связывающего электрона. Это явление, по-видимому, происходит в любом случае перехода $M_2 \rightarrow M_2^+$: как $Li_2 \rightarrow Li_2^+$, $K_2 \rightarrow K_2^+$, так и $H_2 \rightarrow H_2^+$, $O_2 \rightarrow O_2^+$ и т. д. Однако в Li_2^+, Na_2^+, K_2^+ разность энергий валентных и вакантных орбиталей заметно меньше [7], что и обеспечивает большее влияние вакантных орбиталей на энергию связи указанных ионов. Действительно, влияние вакантных орбиталей на величину энергии диссоциации Li_2 и N_2^+ весьма незначительно: так введение в расчет вакантной $2p$-АО в первом случае и $3s$-, $3p$-АО во втором дает $D_e(Li_2) = 0{,}337$ эВ и $D_e(N_2^+) = 4{,}73$ эВ (МПЗ), что заметно меньше экспериментальных величин ($D_e(Li_2) = 1{,}056$ эВ, $D_e(N_2^+) = 8{,}86$ эВ). Следует заметить, что величина энергии диссоциации Li_2^+, рассчитанная в базисе 63 с участием $2p$-АО лития несколько менее удовлетворительна ($D_e(Li_2^+) = 1{,}142$ эВ), чем в случае расчета в базисе MINI-4*.

Введение внешних вакантных орбиталей в базисы при расчете исследуемых ионов оказывает заметное влияние и на расчет других спектроскопических постоянных (см. таблицу).

Настоящая работа не претендовала на получение более точных расчетных спектроскопических данных, чем в ранее проведенных расчетах Li_2^+, Na_2^+, K_2^+ (см. библиографию в [8]). Ее задачей было достичь достаточно ясного понимания физического смысла вклада внешних вакантных орбиталей в величины энергии связи изученных ионов.

Список литературы

1. *Суворов Б. А.* // Журн. общей химии. 1980. Т. 52. № 7. С. 1694.
2. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977. С. 280.
3. *Spiegelmann F., Pavolini D.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 4954.
4. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. С. 380.
5. *Andzelm J., Klobukowski M., Radzio-Andzelm E. et al.* // Gaussian Basis Sets for Molecular Calculation. Amst.: Elsevier, 1984. P. 305.
6. *Boys S. F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
7. *Яцимирский К. Б.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 3. С. 699.
8. *Muller W., Meyer W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3311.
9. *Bernheim R. A., Gold L. P.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 13.
10. *Fraga S., Ransil B. J.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 669.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1972. С. 120.

Поступила в редакцию
9.VIII.1990

УДК 539.27

© 1991 г.

Русаева О. А., Мастрюков В. С., Христенко Л. В., Пентин Ю. А.

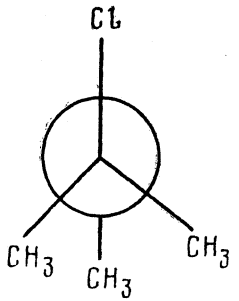
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ДИМЕТИЛХЛОРМЕТОКСИСИЛАНА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Изучено строение молекулы диметилхлорметоксисилана методом газовой электронографии при 25° С. Показано, что основным (или единственным) является *анти*-конформер. Определены его геометрические параметры.

Данная работа является частью систематических исследований молекул алкоксисиланов: $R-O-SiX(CH_3)_2$, где $R=CH_3$, C_2H_5, а $X=H$, Cl, ведущихся методами колебательной спектроскопии и газовой электронографии [1–4]. Недавно нами закончено исследование соединения с $R=CH_3$ и $X=H$ [5], а в настоящей работе сообщаются результаты структурного изучения молекулы диметилхлорметоксисилана, $CH_3OSiCl(CH_3)_2$. Обе молекулы содержат звено C–O–Si, входящее в состав силатранов, изучению которых в последнее время уделяется много внимания [6, 7].

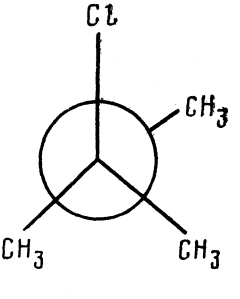
Образец диметилхлорметоксисилана (I) синтезировали по методике [8] и очищали на препаративном хроматографе до 99,0%. Электронограммы получали на модифицированном электронографе ЭГ-100 [9] при температуре 25° С с использованием бензола в качестве внутреннего стандарта. Из-за недостаточного количества образца эксперимент проводили только для одного расстояния «сопло – пластинка», охватывающего интервал $s=5{,}2\div25{,}0$ Å^{-1}. Микрофотометрирование осуществляли на автоматизированном комплексе [10], а дальнейшую обработку данных вели стандартным образом [11].

Как и все метоксисиланы с несимметричными волчками молекула I может существовать в виде двух конформеров, *анти* и *гош*:



анти

,



гош

Для обоих конформеров был проведен расчет на основе метода молекулярной механики с силовым полем, предложенным авторами [12]. Согласно этому расчету, *анти*-конформер стабильнее *гош*-конформера на 0,27 ккал/моль. Геометрические параметры обоих конформеров близки друг к другу, и служили для принятия некоторых упрощений, использованных в структурном анализе. Сами численные результаты расчетов фигурировали в качестве начальных приближений для уточнения моделей по методу наименьших квадратов. В качестве начальных приближений для амплитуд колебаний использовались значения, рассчитанные с силовым полем, приведенным в работе [2].

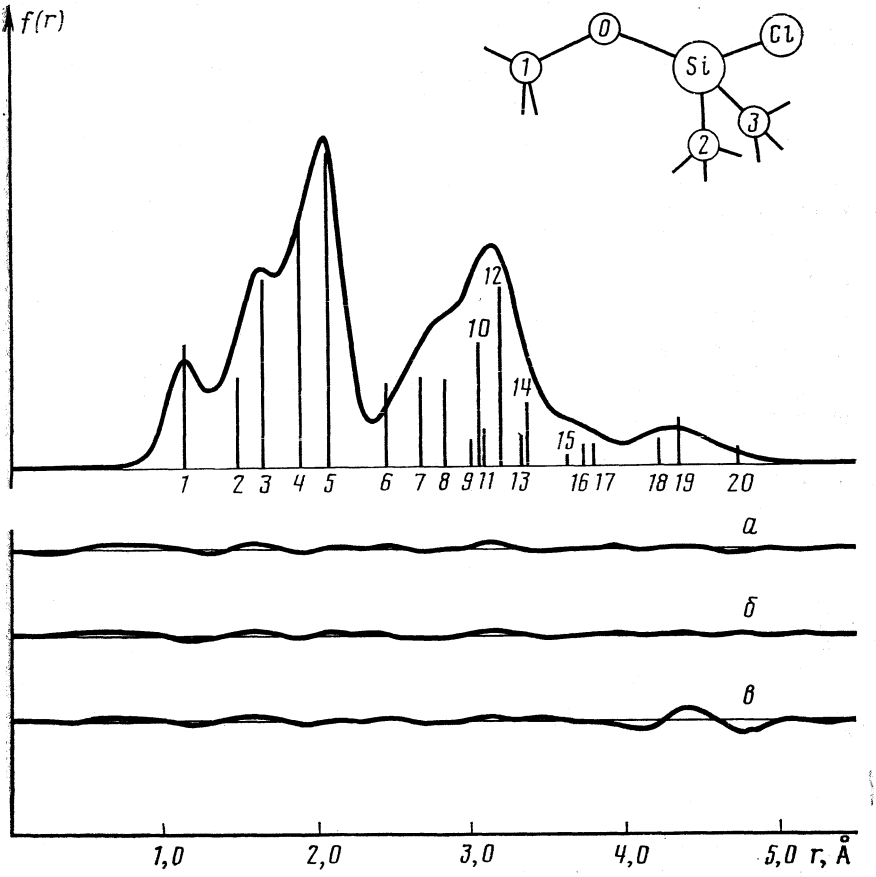
При проведении структурного анализа были сделаны предположения, очевидные из симметрии молекулы и составляющих ее фрагментов. В соответствии с ними геометрическая модель обоих конформеров I характеризуется 18 независимыми параметрами, перечисленными в таблице. Геометрическая модель *анти*-конформера и кривая радиального распределения приведены на рисунке.

На первой стадии уточнения были поочередно испытаны модели *анти*- и *гош*-конформеров с торсионными углами φ, равными 180 и 120° соответственно. Геометрические параметры получились практически одинаковыми для обоих конформеров, а несколько лучшее согласие с экспериментом наблюдалось для *анти*-конформера.

На следующем этапе варьирования исследовались модели с различными двугранными углами φ, группа OCH_3 поворачивалась вокруг связи Si–O на 10, 15° и далее на 180° с интервалом в 15°. Было получено два минимума с углами φ=10° (*R*=

Структурные параметры молекулы ДМХМС (расстояния r_g, Å, углы r_α, град)

Параметр	r_g (r_α)	$U^{эксп}$, Å		$U^{теор}$, Å	U^2/r—K, Å
SiO	1,620(10)	0,039(10)		0,045	−0,0040
CO	1,430(11)	0,044(19)		0,047	−0,0570
SiC	1,867(15)	0,060(8)		0,054	−0,0059
CH	1,130(6)	0,078(8)		0,079	−0,0664
SiCl	2,073(5)	0,052(8)		0,051	−0,0036
COSi	127,2(21)				
OSiC	107,9(6)				
CSiC	110,4(35)				
OSiCl	112,3(15)				
SiCH	110,0 (принято)				
OCH	109,6 (принято)				
		Зависимые расстояния			
C...Si	2,699	0,092		0,071	−0,0192
C...O	2,818	0,113		0,092	−0,0046
O...Cl	3,071	0,107	(15)	0,085	−0,0018
$C_{2,3}$...Cl	3,211	0,115		0,094	−0,0038
C_2...C_3	3,061	0,121		0,099	−0,0044
C_1...$C_{2,3}$	3,378	0,272		0,250	0,0092
C_1...Cl	4,418	0,185	(42)	0,168	−0,0039



Кривая радиального распределения, разностные кривые и модель молекулы ДМХМС: *1* – CH, *2* – CO, *3* – SiO, *4* – SiC, *5* – SiCl, *6* – SiH, *7* – Si ... C_1, *8* – C ... O, *9* – H ... ... Cl, *10* – O ... Cl, *11* – C_2 ... C_3, *12* – $C_{2,3}$ ... Cl, *13* – H ... Cl, *14* – C_1 ... $C_{2,3}$, *15* – Si ... H, *16* – O ... H, *17* – H ... Cl, *18* – C_1 ... Cl, *19* – H ... Cl; *а* – 100% *анти*, *б* – 88% *анти*+12% *гош*, *в* – 100% *гош*

=8,33%) и φ=120° (R=10,55%). Применение критерия Хамилтона [13] к выбору наилучшей модели для I показало, что с вероятностью 99,5% можно отвергнуть предположение о том, что молекула существует в виде чистого *гош*-конформера.

В дальнейшем мы более подробно исследовали отдельно взятый *анти*-конформер. В частности, учитывая вышеприведенный результат (φ=10°), для него было снято допущение о его симметрии C_s и проведено уточнение торсионного угла φ. Поскольку отклонение от симметричного расположения составляет 1±3°, то в последующих уточнениях для *анти*-формы было снова принято φ=180°.

На последнем этапе была предпринята попытка уточнить конформационный состав I, считая обе формы, *гош* и *анти*, сосуществующими в смеси. Одновременное уточнение геометрических параметров и конформационного состава привело к 88% *анти*+12% *гош* с погрешностью ±24% и геометрическим параметрам, представленным в таблице (R=6,2%).

Полученные межъядерные расстояния I хорошо согласуются с результатами исследования структурно родственных соединений. Связь Si–O почти такая же, как и в дихлортетраметилдисилоксане (1,624(2) Å) [14], но короче, чем в диметилметоксисилане (1,642(3) Å) [5]. Длины связей Si–Cl и Si–C близки к соответствующим значениям в диметилхлорвинилсилане (1,876(3) и 2,078(2) Å соответственно) [15] и дихлортетраметилдисилоксане (1,852(2) и 2,067(2) Å соответственно) [14]. Наши данные

можно сравнить со средними результатами измерения расстояния Si–O (1,62 Å) и угла Si–O–C (134,2°), полученными из статистического анализа кристаллических структур 127 соединений [16].

Сравнение соответствующих параметров молекул $CH_3OSiX(CH_3)_2$, где X=H и Cl, показывает, что (в пределах ошибки определения) углы Si–O–C в этих соединениях одинаковы, а связь Si–O в молекуле с X=Cl значительно короче, чем в молекуле с X=H. По-видимому, такое укорочение связи Si–O связано с присутствием в молекуле I электроотрицательного атома Cl.

Что касается конформационного состава I, то одинаково хорошее согласие с экспериментом наблюдается как для чистого *анти*-конформера, так и для смеси, состоящей из 88% *анти*- и 12% *гош*-форм. Следует отметить, что последняя определяется с очень большой ошибкой (24%). Чистая *гош*-форма дает худшее согласие с экспериментом, что хорошо видно из разностных кривых радиального распределения, приведенных на рисунке.

Таким образом, из результатов электронографического изучения следует, что молекула I в газовой фазе представляет собой *анти*-конформер, хотя исключить присутствие *гош*-конформера вплоть до 35% нельзя. Этот вывод согласуется с результатами спектроскопического исследования I [1, 2] и результатами расчета по методу молекулярной механики.

Авторы выражают глубокую благодарность А. В. Голубинскому за съемку электронограмм и М. В. Попику за микрофотометрирование пластинок.

Список литературы

1. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Пентин Ю. А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 1. С. 12.
2. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Краснощеков С. В. и др.* // Там же. 1990. Т. 31. № 2. С. 121.
3. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Мастрюков В. С. и др.* // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений. Иркутск, 1989. С. 191.
4. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Пентин Ю. А.* // Там же. С. 187.
5. *Русаева О. А., Мастрюков В. С., Христенко Л. В., Пентин Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 152.
6. *Воронков М. Г., Дьяков В. М.* // Силатраны. Новосибирск: Наука, 1978.
7. *Лукевиц Э. Я., Пудова О. А., Стуркович Р. Я.* // Молекулярная структура кремнийорганических соединений. Рига: Зинатне, 1988.
8. *Viswanathan N., Van Dyke C. H.* // J. Chem. Soc. 1968. P. 487.
9. *Мастрюков В. С., Дорофеева О. В., Голубинский А. В. и др.* // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. С. 171.
10. *Баиев Р Х., Басиладзе С. Г., Вилков Л. В. и др.* // Программно-структурное и математическое обеспечение вычислительных систем/Под ред. В. М. Репина. М.: МГУ, 1988. С. 89.
11. *Mastryukov V. S., Dorofeeva O. V., Vilkov L. V., Golubinskii A. V.* // J. Mol. Struct. 1976. V. 32. P. 161.
12. *Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.* // Теорет. и экспе рим. химия. 1981. Т. 17. С. 674.
13. *Hamilton W. C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
14. *Chen Q.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 325.
15. *Shen Q.* // Ibid. 1982. V. 95. P. 215.
16. *Shambayati S., Blake J. F., Wierschke S. G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 697.

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

Поступила в редакцию
27.VIII.1990

УДК 614.841.41+541.126

© 1991 г.

Бегишев И. Р., Смирнов С. Ю.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И КИСЛОРОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СВЕТА

Исследовано воспламенение газовой смеси гексафторпропилена и кислорода при давлениях $(0{,}4-3)\cdot10^5$ Па. Показано, что при воздействии УФ-света на смесь температура самовоспламенения смеси снижается значительно сильнее в сосуде, обработанном продуктами реакции. Установлено, что добавление в систему незначительных количеств хлора приводит к воспламенению смеси при комнатной температуре. Определены значения эффективных энергий активации процесса, они различны в области высоких и низких давлений. На основании полученных зависимостей выявлена существенная роль поверхности стенок реакционного сосуда.

При оценке взрывоопасности процессов прямого окисления органических соединений и для принятия соответствующих мер безопасности исследуют смеси этих соединений с кислородом, устанавливают концентрационные пределы распространения пламени, измеряют температуру самовоспламенения горючих смесей и т. п. Для фотохимических процессов окисления необходимо учитывать, что параметры, характеризующие взрывоопасность смесей, могут изменяться при воздействии на смесь УФ-света. Известно, что под действием коротковолнового излучения расширяются границы воспламенения гремучей смеси [1]. Эта же смесь и смесь водорода с воздухом может воспламеняться под действием излучения УФ-лазера [2]. Исследований влияния света ртутных ламп, которые в основном используются для инициирования фотохимических реакций, на критические условия воспламенения кислородных смесей органических соединений не проводилось.

Степень влияния света будет определяться в основном способностью системы поглощать свет и генерировать активные частицы. Смеси, хорошо поглощающие свет, например, содержащие в качестве окислителя хлор, легко воспламеняются под действием света при комнатной температуре и атмосферном давлении [3]. Система, исследованная нами, содержащая гексафторпропилен и кислород, практически не поглощает свет, излучаемый ртутной лампой. Тем не менее свет оказывает заметное влияние на процесс воспламенения этой смеси.

Исследование проводили в цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали длиной 155 мм и диаметром 50 мм. С торца сосуд герметично закрывался кварцевым стеклом, через которое свет от ртутной лампы ДРТ-1000 попадал внутрь сосуда. Максимальная интенсивность света (I_0), измеренная с помощью ферриоксалатной актинометрии, составляла $2\cdot10^{21}$ квант/(м$^2\cdot$с). Газовую смесь заданного состава готовили в промежуточной емкости, а затем быстро перепускали в предварительно нагретый и вакуумированный (до остаточного давления 10^{-1} мм рт. ст.) реакционный сосуд. Воспламенение смеси фиксировали вольфрамо-рениевой термопарой диаметром 100 мкм, размещенной в центре сосуда, сигнал от которой поступал на запоминающий осциллограф С8-13. На рис. 1 показана осциллограмма, полученная при воспламенении эквимолекулярной смеси гексафторпропилена и кислорода при атмосферном давлении в реакционном сосуде с температурой стенок $T_0=493$ К и воздействии света максимальной интенсивности. Термопарой в этом случае была зафиксирована температура более 2000 К.

Степень влияния излучения ртутной лампы на температуру самовоспламенения смеси исследовали при атмосферном давлении как в чистом реакционном сосуде, так и в тренированном, т. е. обработанном продуктами реакции. Оказалось, что свет влияет значительно сильнее в тренированном сосуде. Результаты измерений представлены на рис. 2. Если в чистом реакционном сосуде температура самовоспламенения снижается на ~40 К, то в сосуде, поверхность которого обработана продуктами реакции, снижение происходит уже на 110 К и смесь самовоспламеняется при температуре ~400 К. Это говорит о значительной роли поверхности стенок сосуда при воспламенении данной системы. Так как свет практически не поглощается газообразной реакционной смесью, то его влияние обусловлено в основном воздействием на процессы, протекающие на поверхности стенок реакционного сосуда.

Влияние света на воспламенение смеси гексафторпропилена и кислорода может быть усилено введением в систему небольших количеств хлора.

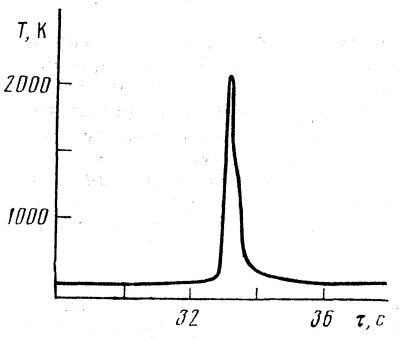


Рис. 1

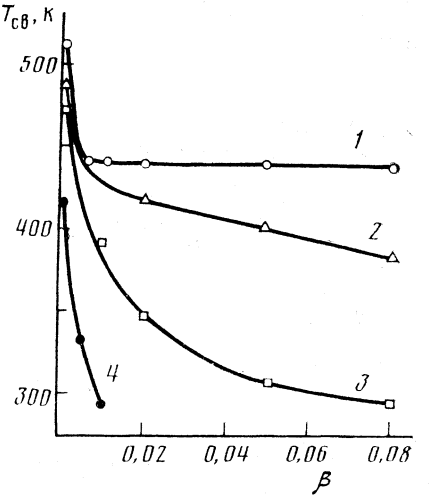


Рис. 3

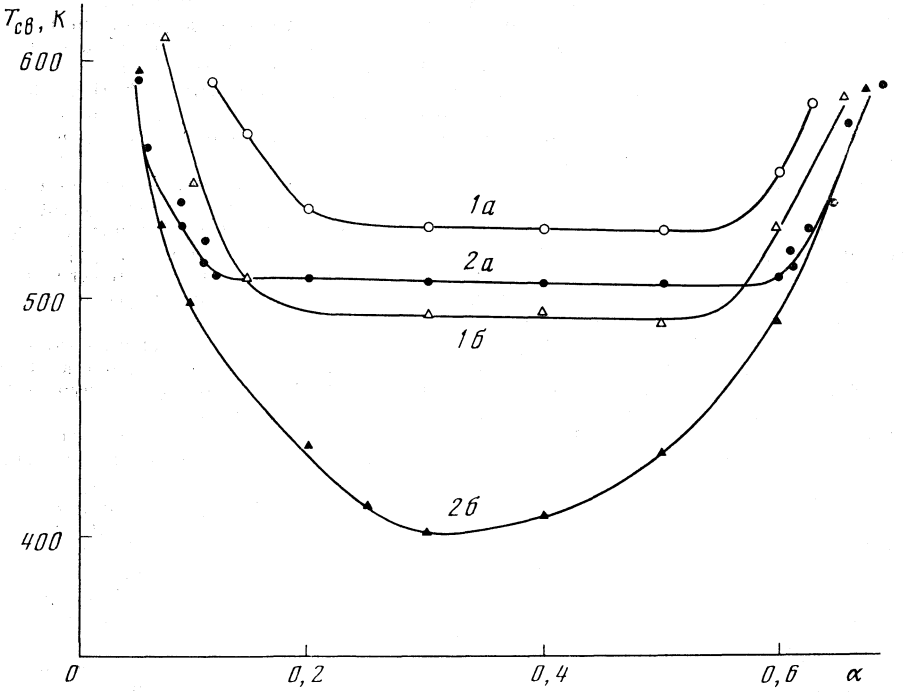


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры смеси в центре реакционного сосуда во времени

Рис. 2. Зависимости температуры самовоспламенения от мольной доли гексафторпропилена в смеси в чистом сосуде (*1*) и в тренированном сосуде (*2*) при $I=0$ (*а*) и при $I=I_0$ (*б*)

Рис. 3. Зависимости температуры самовоспламенения от мольной доли хлора в смеси при воздействии света различной интенсивности: *1* – $I=0$; *2* – $I=0{,}11I_0$; *3* – $I=0{,}33I_0$; *4* – $I=I_0$

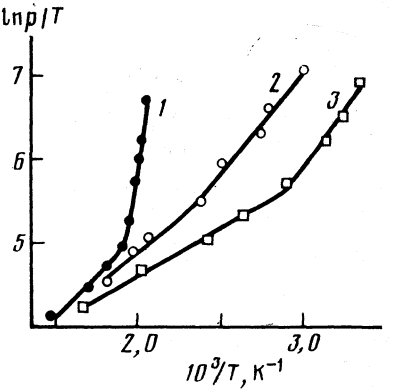


Рис. 4. Зависимости минимального давления воспламенения смеси от температуры при $I=0$, $\beta=0$ (*1*); $I=I_0$, $\beta=0$ (*2*); $I=0{,}33I_0$, $\beta=0{,}02$ (*3*)

Как известно, хлор хорошо поглощает свет в видимой и ультрафиолетовой части спектра. Образующиеся при поглощении света атомы хлора, взаимодействуют с исходными молекулами по реакциям

$$Cl+C_3F_6 \rightarrow C_3F_6Cl, \quad (1)$$

$$Cl+O_2 \rightarrow ClO_2. \quad (2)$$

Последний радикал является малоактивным и, по-видимому, не имеет существенного значения для последующих превращений, в то время как реакцию (1) можно считать реакцией зарождения цепи в процессе окисления гексафторпропилена. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты, полученные при воспламенении, сенсибилизированном хлором, в тренированном сосуде. Мольная доля гексафторпропилена в смеси составляла $\alpha=0{,}4$, давление атмосферное. При максимальной интенсивности света смесь, содержащая $\sim 1\%$ хлора, воспламеняется при комнатной температуре.

Обращает на себя внимание, что в отсутствие света увеличение концентрации хлора более 1% не сказывается на величине температуры самовоспламенения. В чистом реакционном сосуде характер зависимостей такой же. Этот факт может быть истолкован в пользу значительной роли поверхности сосуда при самовоспламенении горючей смеси. Для участия в происходящих на поверхности сосуда процессах необходимо определенное количество хлора, поэтому дальнейшее увеличение его концентрации в объеме влияния не оказывает. В случае же воздействия света увеличение концентрации хлора приводит к увеличению числа активных частиц, зарождающих цепи, поэтому температура самовоспламенения продолжает падать.

С увеличением общего давления в смеси температура самовоспламенения снижается. Найденные из этой зависимости эффективные энергии активации во всех рассмотренных случаях (термическом самовоспламенении при действии УФ-света и фотовоспламенении, сенсибилизированном хлором) различны. В координатах, представленных на рис. 4, графические зависимости имеют изломы, приходящиеся на давление чуть ниже атмосферного. Значения энергий активации, рассчитанные по уравнению

$$\ln\frac{p}{T}=\frac{E}{RT}+\text{const},$$

составляют в первом случае 17 и 138 кДж/моль, во втором – 13,8 и 19,1 кДж/моль и в третьем – 9,3 и 22,8 кДж/моль. Таким образом, во всех трех случаях механизм процесса при низких и высоких давлениях различен.

Список литературы

1. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 554.
2. *Lavid M., Stevens J. G.* // Combustion and Flame. 1985. V. 60. № 2. P. 195.
3. *Бегишев И. Р., Полуэктов В. А., Беликов А. К.* // Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1989. С. 12–15.

Поступила в редакцию
21.VI.1990

УДК 621.039

© 1991 г.

Левкин А. В., Жилоз В. И., Марокин О. В., Демин С. В.

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ЛИТИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ LiCl ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ

Методом экстракционной хроматографии измерен коэффициент разделения (α) изотопов лития при экстракции изоамиловым спиртом из концентрированного водного раствора LiCl; значение α составляет 1,0036±0,0009, при этом в органической фазе концентрируется тяжелый изотоп ^{7}Li.

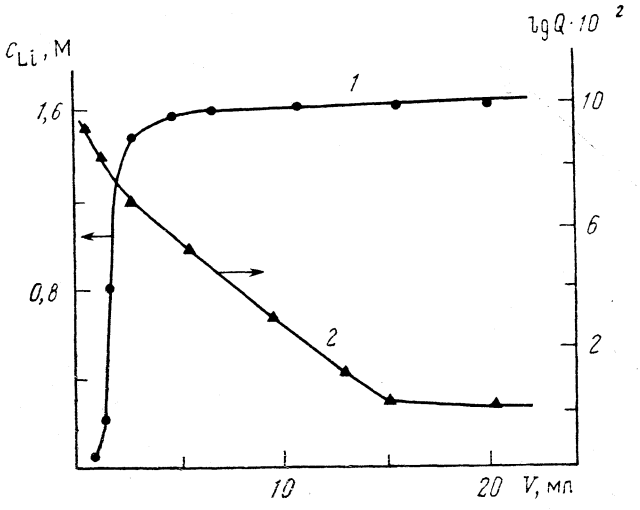
Как известно, экстракция солей лития изоамиловым спиртом, ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и некоторыми другими экстрагентами сопровождается изотопными эффектами лития [1, 2]. При этом величины коэффициента разделения изотопов α незначительны и не превышают 1,014 [1], что существенно уступает амальгамным системам [3]. Поскольку в экстракционных системах происходит химический изотопный обмен между аквакомплексом лития в водном растворе и его сольватным комплексом в органической фазе, анализ значений α и тенденций их изменения целесообразен с известных позиций [4], в соответствии с которыми наибольшими величинами α характеризуются химические обменные системы, в которых реализуется максимальное различие противопоставляемых химических форм по трем параметрам – степени окисления, типу координируемых лигандов и конфигурации координационной сферы.

Уменьшение α (при экстракции изоамиловым спиртом) в ряду LiCl>LiBr>>LiI объяснено [1] на основе гидратно-сольватного механизма экстракции с применением представлений о степени дегидратации соли в органической фазе. В данной работе подобный подход расширен на концентрационную зависимость α, что представляет самостоятельный интерес в силу фрагментарности данных, характеризующих изменения α при различных концентрациях лития в противопоставляемых фазах.

Проведено измерение α при экстракции лития изоамиловым спиртом из концентрированного водного раствора LiCl. Использовали метод экстракционной хроматографии в варианте прямого фронтального анализа. Стеклянную термостатируемую (20° С) колонну высотой 260 см и внутренним диаметром 0,8 см заполняли силикагелем (фракция 100–250 мкм), в порах которого фиксировали воду. В межзеренном пространстве находился изоамиловый спирт. В колонну снизу подавали раствор сольватокомплекса лития с изоамиловым спиртом, приготовленный предварительным экстракционным уравновешиванием с водным раствором LiCl. Равновесные концентрации фаз при этом составляли: 1,6 М в органическом растворе и 11 М в водном. При контакте органической фазы с водой, фиксированной на силикагеле, происходила реэкстракция и межфазный изотопный обмен. По мере продвижения по колонне переходной зоны на ее передней границе происходило концентрирование тяжелого изотопа лития. По выходе из колонны переходную зону подвергали фракционному отбору и анализу на содержание лития (атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS-3) и изотопный состав (масс-спектрометр МИ-1201 В). Таким образом, в колонне в безотборном режиме работал полубесконечный каскад переменной длины с одним обращением потоков, роль которого выполняла реэкстракция водой.

На рисунке проведены выходная кривая лития и кривая изотопного накопления. (c_{Li} – концентрация лития в органической фазе, Q – степень разделения изотопов лития, V – объем отбираемого органического раствора (переходная зона)). Длительность хроматографического эксперимента составила 240 ч. Максимальная степень разделения изотопов лития – 1,25, что соответствует росту концентрации ^{7}Li от исходных 94,9% до 95,9% в головной пробе. Расчет α по известному соотношению [5] дал величину 1,0036±0,0009, при этом в органической фазе концентрируется изотоп ^{7}Li.

Значение α при использовании менее концентрированных водных растворов хлорида лития (1,5–1,9 М) составляет 1,010±0,001 [1], при этом в органической фазе концентрируется ^{6}Li. Таким образом, концентрационная зависимость α в данной системе характеризуется инверсией, что ранее в экстракционных системах не наблюдали. Объяснение этому можно найти при сравнении составов комплексов лития в противопоставляемых фазах: если в области концентраций 1,5–1,9 М гидратное число лития составляет 6,5 [1], то при 11 М оно существенно меньше (расчет показывает, что мольное отношение литий : вода в водном растворе равно 1 : 4). При постоянстве



Выходная кривая (*1*) и кривая изотопного накопления (*2*)

состава экстрагируемого комплекса ($LiCl \cdot 3S \cdot H_2O$ [6], где S – изоамиловый спирт) экстракция LiCl из концентрированных растворов сопровождается меньшей дегидратацией, т. е. меньшим различием противопоставляемых комплексов по конфигурации координационной сферы, что имеет следствием уменьшение значения α [4] вплоть до его инверсии при изменении соотношения β-факторов фаз.

Список литературы

1. *Розен А. М., Михайличенко А. И.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 7. С. 1737.
2. *Розен А. М., Михайличенко А. И., Мамонтова Е. П., Хромов Ю. Ф.* // Там же. 1970. Т. 44. № 7. С. 1742.
3. *Okuyama K., Okada I., Saito N.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 8. P. 2883.
4. *Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 385.
5. *Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6125.
6. *Розен А. М., Михайличенко А. И.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 3. С. 729.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
23.V.1990

УДК 542.22:542.952.6:541.8

© 1991 г.

Коротченкова М. В., Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М., Топоров Ю. П.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ π-КОМПЛЕКСОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СИСТЕМУ NaCl — ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Механохимическим методом синтезированы π-комплексы на свежеобразованной поверхности дисперсных частиц NaCl в условиях совместного вибродиспергирования системы NaCl – поливинилхлорид (ПВХ). Показано, что необычные оптические, электрические и магнитные свойства системы определяются наличием в ней комплексов с переносом заряда. Установлено, что причиной синтеза комплексов NaCl – ПВХ является механохимическая деструкция ПВХ с образованием системы сопряженных связей и последующим ее взаимодействием со свежеобразованной поверхностью NaCl.

В работе [1] была установлена возможность механохимического синтеза π-комплексов или комплексов с переносом заряда (КПЗ) на свежеобразованной поверхности фторида лития (LiF) при совместном вибродиспергировании кристаллов с по-

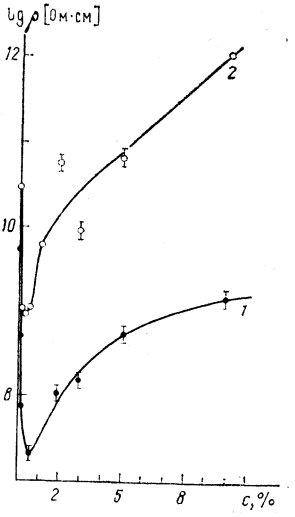


Рис. 1

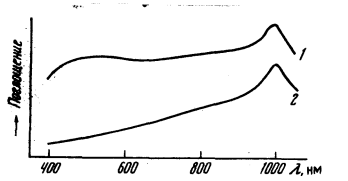


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 1. Зависимости удельного электрического сопротивления неотмытых (*1*) и отмытых (*2*) от гомополимера образцов NaCl – ПВХ от концентрации ПВХ

Рис. 2. УФ-спектры поглощения: *1*, *2* – отмытые от мономера и гомополимера привитые системы NaCl+0,5% ПВХ и NaCl+10% ПВХ соответственно

Рис. 3. Спектр ЭПР отмытой привитой системы NaCl+0,5% ПВХ

ливинилхлоридом (ПВХ) и малеиновым ангидридом. Предполагалось, что образование КПЗ в этих системах обусловлено взаимодействием электронных σ-центров соответственно акцепторного и донорного типов [2] на свежеобразованной поверхности LiF с системой сопряженных связей, возникающей в макромолекулах ПВХ в результате механодеструкции.

Представляло интерес расширить проведенные исследования и осуществить синтез полимерных КПЗ на поверхности другого щелочно-галогенного кристалла – хлорида натрия (NaCl) в условиях механического воздействия на системы NaCl – ПВХ.

В качестве исходных компонентов использовали монокристаллы NaCl с концентрацией двухвалентных примесей $\sim 10^{-3}$ мол.% и удельным электрическим сопротивлением $\rho \approx 10^{10}$ Ом·см, а также эмульсионный ПВХ марки ЕП6602С с молекулярной массой $\bar{M}_W = 1{,}1 \cdot 10^5$. Монокристаллы NaCl сначала грубо измельчали до частиц размером 0,2–1,0 мм и подвергали предварительной термовакуумной обработке в течение 3 ч при температуре 300° С, необходимой для обеспечения максимально выраженной электрофизической активности свежеобразованной поверхности при разрушении этих монокристаллов [3]. Затем навески NaCl (10 г) с различными добавками ПВХ (0,25–10,0%) подвергали вибродиспергированию в течение 15 мин на вибромельнице типа М-35 (частота 50 Гц, амплитуда 5 мм) с использованием стальных шаров диаметром 7 мм, после чего продукт отмывали в течение 30 ч от гомополимера [4] кипящим растворителем (метилэтилкетоном) в аппарате Сокслета и по известной методике [1, 4] определяли количество необратимо связанного полимера на поверхности дисперсных частиц NaCl. Удельную поверхность порошков измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Из отмытых и неотмытых от гомополимера порошков прессовали под давлением 0,5 кбар таблетки массой 1 г с размерами 30×12×1 мм. На обе грани прессталеток наносили омические контакты и измеряли их удельное электрическое сопротивление на постоянном напряжении (100 В) по стандартной методике [5], включающей использование измерительной ячейки с охранным электродом. Все операции по измельчению, изготовлению прессталеток и измерению их сопротивления осуществляли на воздухе при относительной влажности ~30%.

Спектры ЭПР отмытых порошков регистрировали на радиоспектрометре ERS-220 при 300 К. Значения g-факторов определяли сравнением с ДФПГ (g=2,0037). Для исключения возможных «посторонних» сигналов, обусловленных органическими радикалами, образовавшимися в процессе синтеза и застрявшими затем в структуре

твердого полимера, а также радикалами типа разорванных связей, возникающими при механической деструкции полимеров, отмытые привитые образцы перед измерениями подвергали предварительному отжигу при температуре 350 К в течение 20 ч в вакууме $\sim 10^{-4}$ Торр.

Рассмотрим экспериментальные результаты, позволившие сделать заключение об образовании полимерных КПЗ на свежеобразованной поверхности дисперсных частиц NaCl. На рис. 1 представлены изменения удельного электрического сопротивления (ρ) образцов, отмытых и неотмытых от гомополимера порошков NaCl в зависимости от содержания ПВХ (c) в диспергируемой системе NaCl – ПВХ. На кривых зависимостей $\rho=f(c)$ наблюдается минимум в области $c=0{,}25\div0{,}5\%$, причем изменение ρ по сравнению с ρ индивидуально измельченного NaCl составляет примерно два порядка величины. Следовательно, в условиях механохимического взаимодействия двух высокоомных диэлектриков NaCl (10^{10} Ом·см) и ПВХ (10^{14}–10^{15} Ом·см) при соотношении компонентов ПВХ/NaCl=0,25÷0,5% образуется привитая система с пониженной на два порядка по сравнению с индивидуально измельченным NaCl величиной ρ. Такое повышение электропроводности системы на несколько порядков является характерным при образовании комплексов с переносом заряда [5].

Из сопоставленных зависимостей $\rho=f(c)$ для систем NaCl/ПВХ и LiF/ПВХ [1] следует, что максимум электропроводности в первом случае достигается при меньшем в 4 раза содержании ПВХ в диспергируемой системе, которое составляет в максимумах соответственно 0,25–0,5 и 1–2%. Это может быть связано с меньшей удельной поверхностью системы NaCl/ПВХ ($S_0\simeq2$ м^2/г) по сравнению с системой LiF/ПВХ ($S_0\simeq10$ м^2/г), в связи с чем для полного насыщения поверхностных активных центров (элементарных σ-центров) необратимо связанным полимером в случае NaCl требуется меньшее по сравнению с LiF количество ПВХ. Вместе с тем, как следует из рис. 1, электропроводность отмытых от гомополимера образцов по сравнению с неотмытыми существенно (почти на два порядка) уменьшается, что обусловлено, по-видимому, частичной отмывкой «привитого» ПВХ с поверхности частиц NaCl в процессе длительной экстракции образцов.

В работах [6–8] было показано, что привитой слой полимера на поверхности дисперсных частиц ионных кристаллов при вибродиспергировании бинарных систем типа кристалл – полимер имеет мозаичный характер, связанный с дискретным характером распределения активных центров на свежеобразованной поверхности кристаллов, взаимодействующих с этим полимером. Максимальное значение ρ достигается, очевидно, при минимальной толщине полимерного слоя на частицах NaCl при условии, что все активные центры на свежеобразованной поверхности NaCl вступили во взаимодействие с полимером. Левая (восходящая) ветвь кривых $\rho=f(c)$ при концентрации ПВХ от 0 до 0,5% обусловлена постепенным насыщением привитым полимером активных центров свежеобразованной поверхности NaCl по мере возрастания концентрации ПВХ в диспергируемой системе, тогда как первая (восходящая) ветвь является, вероятно, следствием возрастания толщины полимерных прослоек между частицами NaCl. В минимуме кривых $\rho=f(c)$ достигается максимальная плотность КПЗ на поверхности частиц NaCl при минимальной толщине образующего слоя ПВХ, что и является причиной минимального сопротивления привитых систем при оптимальном содержании ПВХ.

Наряду с повышением электропроводности образование сильных поверхностных КПЗ при диспергировании системы NaCl/ПВХ подтверждается изменением цвета системы по сравнению с цветом исходных веществ. Исходная окраска смеси (белая) после диспергирования изменяется на бежево-коричневую. На рис. 2 приведены УФ-спектры поглощения отмытых от мономера и гомополимера привитых, подвергнутых индивидуальному вибродиспергированию систем: NaCl+0,5% ПВХ (кривая *1*) и NaCl+10% ПВХ (кривая *2*) в течение 30 мин. Неорганический компонент комплекса (NaCl) в указанной области спектра полностью прозрачен. Как видно, ПВХ поглощает в ультрафиолетовой области спектра, а привитая система NaCl/ПВХ кроме этой полосы имеет дополнительную широкую полосу поглощения, лежащую в видимой части спектра с максимумом при $\lambda_m=890$ нм. Форма УФ-спектра систем NaCl/ПВХ зависит от концентрации привитого ПВХ: при 0,25–0,5% ПВХ присутствует дополнительный широкий пик с $\lambda_m=500$ нм, что можно отнести к высокой металлизации поверхности частиц NaCl (металлический характер поглощения) [5]. Появление в УФ-спектрах характеристической полосы (полосы переноса заряда), соответствующей в спектрах исходных компонентов, свидетельствует об образовании сильных полимерных КПЗ [2, 5] на свежеобразованной поверхности частиц NaCl при диспергировании системы NaCl – ПВХ.

В привитых образцах NaCl/ПВХ наблюдается сложный сигнал ЭПР (рис. 3), который свидетельствует о наличие в поверхностных комплексах неспаренных электронов (концентрация 10^{15} спин/г). Это означает, что в некоторой части комплексов про-

изошел полный перенос электрона от донора к акцептору, сделавший их парамагнитными.

Возможная причина образования полимерных КПЗ при диспергировании системы NaCl/ПВХ заключается в следующем: при механодеструкции ПВХ в некоторых участках макромолекул из-за их частичного дегидрохлорирования возникает система сопряженных двойных связей [9]. Тогда взаимодействие участков полисопряжения, обладающих донорными свойствами, с электронными σ-центрами акцепторного типа, возникающими на поверхности частиц NaCl при механическом воздействии (по аналогии с тем, что наблюдается в случае LiF/ПВХ), может являться причиной образования в этих локальных областях поверхностных полимерных КПЗ.

Следует заметить, что свойства полимернеорганического продукта, полученного на эксцентриковой вибромельнице с использованием стальных шаров (энергонапряженность $E \simeq 10$ Вт/г), совпадают со свойствами КПЗ, полученных на лабораторной стеклянной микромельнице ($E \simeq 1$ Вт/г). Это свидетельствует о том, что намол железа, образующийся в стальном барабане вибромельницы, не оказывает заметного влияния на свойства полученных КПЗ. Кроме того эти данные указывают на возможность образования КПЗ в системе NaCl – ПВХ при малой энергонапряженности измельчителя.

Таким образом, установлено, что в результате механохимического взаимодействия свежеобразованной поверхности NaCl с ПВХ в условиях совместного вибродиспергирования бинарных частиц на поверхности частиц NaCl образуются сильные КПЗ. Существенно, что сам факт образования КПЗ можно считать механохимической прививкой полимера на поверхности NaCl, которая является в данном случае результатом взаимодействия полимера со свежеобразованной поверхностью ионных кристаллов, прошедшего при механическом воздействии [2, 10].

Список литературы

1. *Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2676.
2. Органические полупроводники/Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1968. С. 547.
3. *Кузнецов В. А., Янова Л. П., Каллаев С. Н., Толстая С. Н.* // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 11. С. 3507.
4. *Кузнецов В. А., Старцева Т. А., Бокачева Н. Н. и др.* // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 5.
5. *Инокути Х., Акамату Х.* Электропроводность органических полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 214.
6. *Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 229. № 5. С. 1170.
7. *Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М. и др.* // Там же. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161.
8. *Старцева Т. А., Кузнецов В. А., Янова Л. П., Толстая С. Н.* // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1980. Вып. 6. С. 14.
9. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 28.
10. *Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М., Топоров Ю. П.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 20. С. 1832.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
4.X.1990

УДК 535.33

© 1991 г.

Юхневич Г. В., Жогина В. В., Райхштат М. М.

ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Методом CNDO/2 рассчитаны профили сил, действующих на атомы кислорода и водорода, связанных между собой водородной или ковалентной связью. Установлено, что характер этого профиля остается одним и тем же как для ковалентных, так и для сильных и слабых водородных связей; наблюдаемое различие носит исключительно количественный характер и хорошо коррелирует с энергией связи.

Образование связи между молекулами и ионами за счет расположенного между ними атома водорода было предположено еще в 1903 г. [1]. В следующие два десятилетия это предположение было подтверждено и конкретизированно разными авто-

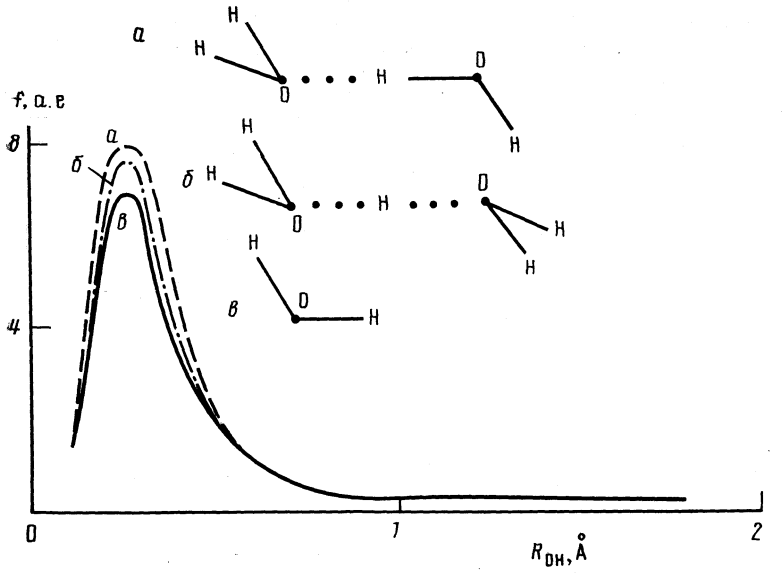


Рис. 1. Профили плотности сил, действующих на атом кислорода: *а* – $(H_2O)_2$, *б* – $H_5O_2^+$, *в* – H_2O

рами [2–5]. Обнаруженные ими закономерности, распространенность водородной связи и определяющая роль в физико-химических свойствах веществ привели к бурному росту числа посвященных ей исследований. Несмотря на это в течение почти сорока лет виднейшие специалисты не могли прийти к единому мнению даже о том, что такое водородная связь [6].

Определение водородной связи формулируется только три года спустя после того, как окончилось посвященное ей международное совещание, проведенное в 1957 г. в Любляне [7]. При этом уже тогда отмечается ее направленный характер и, таким образом, сходство с обычной химической связью. Именно такая направленность наряду с низкой энтальпией ее образования (несколько ккал/моль) оправдывали введение для нее специального названия. С течением времени принятое название «водородная связь» начнет рассматриваться как следствие ее само собой разумеющейся специфической природы.

Первоначально водородной связи приписывался электростатический характер [7]. Затем возникло представление о ее донорно-акцепторной природе [8]. Результаты одной из последних работ, посвященных этому вопросу, показали, что водородная связь обусловлена в основном силами кулоновского и обменного характера [9]. При этом во всех случаях сохранялось представление о водородных связях, как о некотором специфическом по своей природе виде взаимодействия.

Одновременно ведутся и экспериментальные исследования природы водородной связи. Из появляющихся публикаций [10–13] следует, что такие спектральные проявления, как положение и интенсивность полос валентных колебаний O–H-группы, которые возникают под влиянием на последнюю из ван-дер-ваальсовских сил или слабой водородной связи, оказываются одинаковыми. К тому же выводу приходят авторы и других работ [14–16]. Более того, отсутствие принципиальных различий между ван-дер-ваальсовскими силами и слабыми водородными связями вытекает также и из результатов квантово-механических расчетов [17–19].

Обнаруживается сходство водородных связей и с чисто ковалентными [20]. Сравнение сечений поверхностей потенциальных энергий самых разных молекул по координатам связей показало, что их формы у водородных и ковалентных, в том числе и у кратных связей, оказываются практически одинаковыми. Эти данные позволяют полагать, что водородные связи отличаются от других видов взаимодействия, в первую очередь, не их характером, а энергией.

Постановка задачи. Рассмотренные работы последних лет [10–20] позволяют предположить, что первичная природа известных под разными названиями видов взаимодействия практически одна и та же. Для проверки такого представления в

настоящей работе анализируются профили плотности сил, действующих на атомы водорода и кислорода слабых и сильных водородных связей, а также ковалентных O–H-связей. С этой целью методом CNDO/2 по процедуре, предложенной ранее [21], были вычислены профили плотности сил, действующих на атомы свободной молекулы воды (энергия O–H-связи 110 ккал/моль), ее димера (энергия H...O-связи 5 ккал/моль) и комплекса $H_5O_2^+$ (энергия H...O-связи 32 ккал/моль). Радиус пробной сферы во всех случаях был равен 0,2 Å. При этом ее перемещение производилось только вдоль рассматриваемой связи. В случае мономера воды профиль плотности сил был вычислен также и по оси неподеленной пары электронов, вдоль которой образуется водородный мостик, например в димере воды.

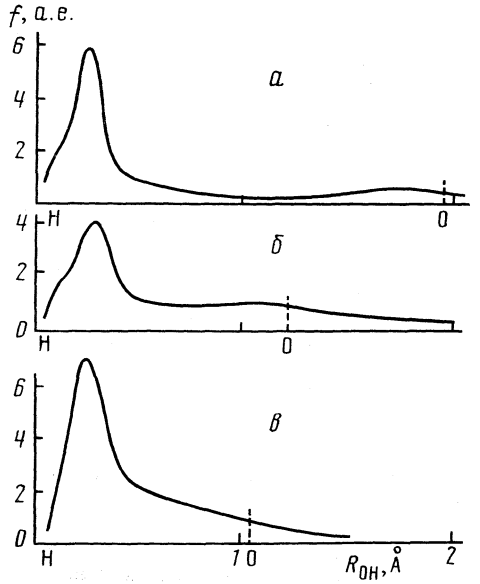


Рис. 2. Профили плотности сил, действующих на атом водорода; *а–в* – см. рис. 1

Обсуждение результатов. Результаты расчета профилей плотности сил, действующих на атомы кислорода в атомных группировках $(H_2O)_2$, $H_5O_2^+$ и H_2O, представлены на рис. 1. Они показывают, что несмотря на 20-кратное изменение энергии связи и двухкратное изменение ее длины, положение максимума плотности сил остается постоянным. Оно находится на расстоянии 0,22±0,02 Å от ядра атома кислорода. При этом контуры профилей во всей области их определения хорошо повторяют друг друга, а интенсивности мало меняются.

Профили плотности сил, действующих на атомы водорода в тех же молекулярных системах, изображены на рис. 2. Их уже нельзя назвать одинаковыми – формы кривых существенно отличаются друг от друга. Тем не менее и в этом случае наблюдаемые изменения оказываются монотонной функцией энергии рассматриваемой связи.

Действительно, при энергии H...O-связи 5 ккал/моль (рис. 2, *а*) кроме максимума плотности сил на расстоянии 0,25 Å от ядра атома водорода имеется еще один небольшой (0,3 а.е.) максимум на расстоянии 1,75 Å. В то же время от ядра атома кислорода этот второй максимум оказывается на расстоянии 0,23 Å. При увеличении энергии H...O-связи до 32 ккал/моль (рис. 2, *б*) основной максимум профиля плотности сил остается практически на том же месте. Второй максимум усиливается от 1,0 а.е. и приближается к ядру атома водорода на расстояние 1,0 Å, причем от ядра атома кислорода он опять оказывается на расстоянии 0,21 Å. В случае мономера воды, когда энергия ковалентной O–H-связи превышает уже 100 ккал/моль (рис. 2, *в*), главный максимум на профиле плотности сил располагается по-прежнему на расстоянии 0,25 Å от ядра атома водорода. Второй максимум уже не разрешается, но на крыле первого максимума появляется интенсивное оттенение со стороны больших расстояний (рис. 2, *в*). Исходя из формы первого максимума в двух предыдущих случаях, можно попробовать оценить вклад в это оттенение второго максимума (рис. 2, пунктир). Разделение сложного контура показывает, что интенсивность второго максимума становится равной 2 а.е., а от ядра атома водорода он оказывается удаленным на 0,60 – 0,75 Å. От ядра атома кислорода, таким образом, он удален на 0,38 – 0,23 Å.

Анализ результатов проведенных расчетов показывает, что профили плотности сил, действующие на атомы водорода и кислорода, ковалентной и водородной связей разной прочности, принципиально одни и те же. Картина профиля сил, действующих на атом кислорода, во всех случаях остается практически неизменной. Профиль сил, действующих на атом водорода, содержит два максимума, располагающихся на расстоянии 0,20 – 0,25 Å от ядер атомов, образующих рассматриваемую связь. Эти аналогии в характере кривых на рис. 1, *а, б* и 2*а, б* свидетельствуют о сходной качественной картине в распределении сил, действующих на ядра H и O в изучаемых системах, причем каждый случай связи имеет свои количественные особенности. При этом интенсивность максимума плотности сил, локализованного около

атома кислорода (0,3; 1,0 и 2,0 а.е.) симбатно увеличивается с ростом энтальпии связи (5; 32 и 110 ккал/моль). Таким образом, сравнение профилей сил, действующих на атомы водорода и кислорода в H_2O, $(H_2O)_2$ и $H_5O_2^+$, подтверждает приведенное выше предположение о глубокой общности природы водородных и ковалентных связей.

Список литературы

1. *Werner A.* // Ber. 1903. B. 36. S. 147.
2. *Oddo G., Puxeddu E.* // Gazzetta. Chimica Italiana II. 1906. V. 36. P. 1.
3. *Moore T. S., Winmill T. F.* // J. Chem. Soc. 1912. V. 101. P. 1635.
4. *Pfeiffer P.* // Ann. 1913. V. 398. P. 137.
5. *Latimer W. M., Rodebush W. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 1419.
6. *Hadzi D.* Hydrogen Bonding / Ed. D. Hadzi, H. W. Tompson. L.; N. Y.; Paris; Los Angeles: Pergamon Press, 1959.
7. *Pimentel G. C., McClellan A. L.* The Hydrogen Bond. San Francisco; L.: Freeman, 1960.
8. *Соколов Н. Д.* // Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1964. С. 7.
9. *Булычев В. П., Соколов Н. Д.* // Водородная связь. / Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 10.
10. *Luck W. A. P., Zheng H. Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80. P. 1253.
11. *Behrens-Griesenbach A., Luck W. A. P., Schrems O.* // Ibid. 1984. V. 80. P. 579.
12. *Luck W. A. P., Zheng H. Y.* // Z. Naturforsch. 1984. B. 39a. S. 888.
13. *Luck W. A. P.* // J. Molecular Struct. 1984. V. 115. P. 339.
14. *Tokhadze K. G., Tkhorzhevskaya N. A.* // J. Mol. Liquids. 1986. V. 32. P. 11.
15. *Берников М. А., Буланин М. О., Тохадзе К. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 2. С. 241.
16. *Буланин М. О., Булычов В. П., Тохадзе К. Г.* // Там же. 1987. Т. 63. С. 769, 1227.
17. *Вичасин А. А.* // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. С. 120.
18. *Wojcik M. J., Bräslek M. J., Carr V. C. E.* // J. Molec. Struct. 1988. V. 189. P. 89.
19. *Cerazounis M. G., Jugga N. R., Yeo G. A., Ford T. A.* // Ibid. 1988. V. 180. P. 241.
20. *Юхневич Г. В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 1386.
21. *Gribov L. A., Raihshtat M. M.* // J. Mol. Str. Theochem. 1989. V. 183. P. 121.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступила в редакцию
4.X.1990

УДК 541.128

© 1991 г.

Дадашова Е. А., Ягодовская Т. В., Харланов А. Н., Лунин В. В.

УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕМПЛАТОВ ИЗ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ КИСЛОРОДА

Впервые показана возможность применения тлеющего разряда в кислороде с целью удаления органических темплатов из цеолитных катализаторов. Установлено, что данный метод является наиболее эффективным по сравнению с широко применяемым методом термообработки и не приводит к разрушению цеолитного каркаса.

Для активации и регенерации цеолитных катализаторов применяют термическую обработку, которая, помимо положительного эффекта, приводит к ряду нежелательных изменений их свойств (де- и реалюминирование, ультрастабилизация, перераспределение катионов) [1–5]. Имеются данные о трудностях удаления объемных органических темплатов из пор цеолитов [6].

В связи с этим актуален поиск принципиально новых и более эффективных методов удаления органических веществ при сохранении структурных параметров цеолитов. В работе [7] приводятся данные по применению радиочастотного разряда в сухом воздухе для удаления органических темплатов из цеолитов. Время обработки составляло $\geqslant 3$ ч. Авторами установлено, что такая обработка приводит к полному удалению темплата из пор цеолита при сохранении неизменной структуры

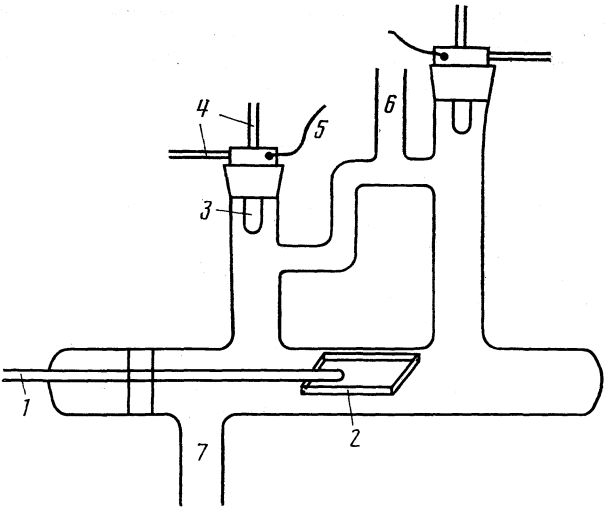


Рис. 1. Реактор: *1* – карман для термопары, *2* – лопатка для катализатора, *3* – электрод, *4* – водяное охлаждение, *5* – подача высокого напряжения, *6* – подача газов, *7* – откачка (к насосу)

цеолитного каркаса. Использование тлеющего разряда в кислороде для обесхлорирования цементных минералов показало, что этот процесс происходит без нарушения их структуры [8]. Предварительные опыты по изучению возможности использования тлеющего разряда в кислороде и других газах (Ar, H_2, N_2 и H_2O) для удаления органических составляющих из цеолитов дали положительные результаты [9]. Наиболее эффективным оказалось действие активированного кислорода.

Следует отметить, что в последнее время диссоциированные в различных типах разрядов газы находят постоянно расширяющиеся сферы применения в технологии обработки поверхности твердых тел. Во всех реакциях, протекающих в зоне тлеющего разряда, определяющая роль принадлежит электронной компоненте. Установлено, что процесс окисления инициируют молекулы O_3, $O_2(^1\Delta g)$ и атомы $O(^3P)$, концентрация которых колеблется от 10 до 20% в зависимости от состояния стенок реактора [10].

В настоящей работе исследовали удаление органических темплатов из пор двух цеолитов ZSM-5, синтезированных с помощью $N(Bu)_4Br$ (А) и $N(Et)_4I$ (В) в ГрозНИИ, под действием активированного в тлеющем разряде кислорода.

Экспериментальная часть. Образцы цеолитов помещались в кварцевый реактор на кварцевой лопаточке толщиной слоя от 1 до 5 мм. Реактор представлял собой разрядную трубку, присоединенную к проточной вакуумной электроразрядной установке (рис. 1). Температура опытов была в пределах 150–300° С и измерялась с помощью термопары, помещенной в специальный карман. Параметры горения разряда: напряжение $U=900\div1300$ В, сила тока $I=150\div400$ мА, давление $p_{O_2}=1{,}33$ гПа. Время горения разряда составляло 30 мин.

Газообразные продукты реакции (продукты окисления) удалялись из зоны реакции и конденсировались в низкотемпературной ловушке при −196° С, а затем анализировались по методикам, описанным в работе [11]. Предварительно для определения температуры удаления темплатов из исходных образцов цеолитов состава (А) и (В) был проведен дериватографический анализ (ДТА). Исследование образцов после обработки активным кислородом при нескольких режимах горения разряда проводились методом элементного анализа («Perkin Elmer Analyser»), РФА (ДРОН-3), ИК-спектроскопии с диффузионным рассеянием («Specord M 80»). Адсорбция Kr на образцах изучалась в адсорбционной установке, а N_2 – на газометре «ГХ-1». Адсорбционная емкость по бензолу определялась весовым методом в адсорбционной установке с весами Мак-Бена [12]. Цеолиты А и В изучались при следующих параметрах обработки в разряде соответственно: 1 – исходный образец; 2 – термообработка на воздухе два часа при 650° С; толщина слоя цеолита в образцах 3, 4 и 5 составляла 5 мм, в образцах 6 и 7 – 1 мм; сила тока в образцах 3 и 6 – 150, 4 – 250, 5 и 7 – 400 мА.

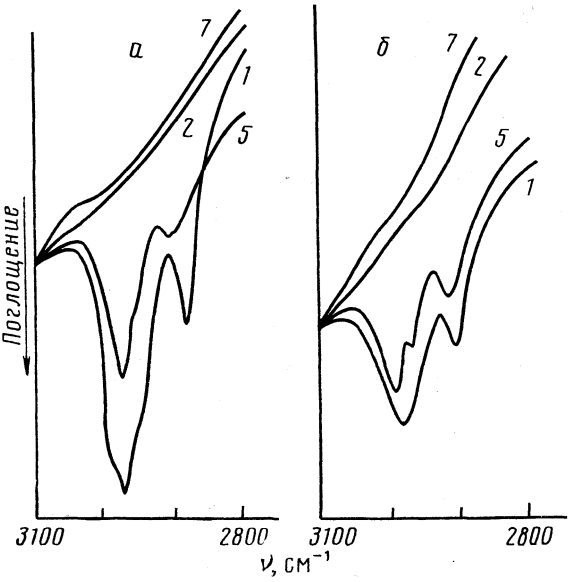


Рис. 2. ИК-спектры цеолитов А (*а*) и В (*б*) до и после обработки в тлеющем разряде кислорода; цифры соответствуют номерам образцов

Обсуждение результатов. Дериватограммы образцов цеолитов А и В до обработки в тлеющем разряде показали, что удаление темплатов происходит в одну стадию при 370–375° С.

Качественный анализ водных растворов газов, выделившихся после обработки цеолитов А и В в разряде позволил обнаружить анионы CO_3^{2-}, NO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-. Это свидетельствует об активном окислении органических темплатов, входящих в поры цеолитов, кислородом в условиях тлеющего разряда. О полноте удаления темплатов можно судить по результатам элементного анализа цеолитов А и В, приведенным в таблице, и по ИК-спектрам поглощения на рис. 2.

Как видно из таблицы, наиболее полное удаление темплатов происходит при силе тока 400 мА и толщине слоя образца 1 мм. Полученные данные сопоставимы с результатами термообработки. Аналогичное заключение можно сделать по результатам анализа полос поглощения, относящихся к валентному колебанию связи С–Н в области 3100–2700 $см^{-1}$ теплатов [13]. Можно видеть, что происходит практически полное исчезновение полосы поглощения колебания связи С–Н. По-видимому, в цеолитах могут оставаться только следы органических веществ.

Образец	С, масс.%	N, масс.%	Н, масс.%	С, масс.%	N, масс.%	Н, масс.%
	цеолит А			цеолит В		
1	8,84	2,13	0,68	8,12	2,24	0,70
2	1,10	0,92	0,13	3,73	1,49	0,46
4	5,21	1,51	0,43	6,80	1,92	0,60
5	3,22	1,44	0,35	5,03	1,57	0,54
7	1,05	0,87	0,10	3,00	1,20	0,30

Был проведен рентгенофазовый анализ всех 14 образцов цеолитов. Дифрактограммы во всех случаях были идентичны, что указывает на сохранение параметров каркаса цеолита ZSM-5. Это свидетельствует о «мягком» воздействии тлеющего разряда при достаточно полном удалении органических темплатов.

Ниже приведены результаты изменений величины адсорбции газов при $p/p_s = 0{,}3$ для различных образцов цеолита А:

Образец	2	3	5	6	7
a, мМ/г	3,41	1,25	1,62	3,24	3,24

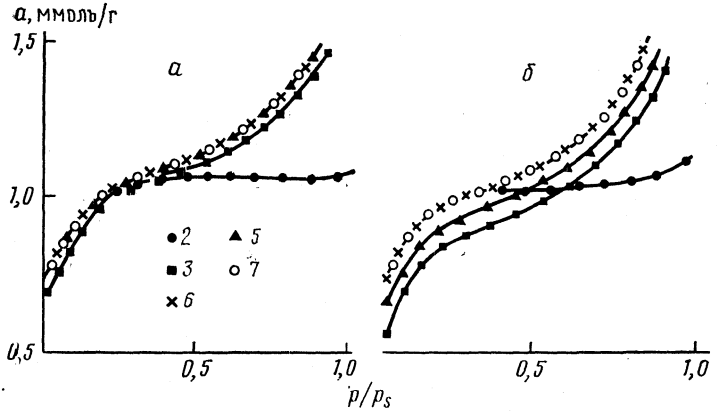


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола цеолитами ZSM-5; цифры соответствуют номерам образцов

(Следует отметить, что адсорбция на образцах 2, 3, 5 определялась с большей точностью, чем для образцов 6 и 7, где ошибка измерения составляла 10%.)

Из приведенных данных видно, что полнота удаления темплата в большей мере определяется толщиной слоя обрабатываемого образца и практически совпадает с достигаемой при термической обработке. В этом случае, по-видимому, создаются благоприятные условия для проникновения активированного в тлеющем разряде кислорода в поры цеолита, т. е. достигается более полное взаимодействие с органической фазой цеолита. Сопоставление результатов элементного анализа и данных по адсорбции газов (Kr) и (N_2) показало, что величина адсорбции тем больше, чем полнее произошло удаление темплатов из пор цеолитов, и достигает величины, полученной термической обработкой.

На рис. 3 приведены результаты измерения адсорбционной емкости цеолитов А и В по бензолу при 25° С. Полученные данные свидетельствуют о том, что параметры разряда и толщина слоя образца практически не влияют на величину адсорбционной емкости по бензолу. На наш взгляд, это можно объяснить, исходя из представлений, изложенных в работах [12, 14, 15], где авторы связывают адсорбционную емкость с объемом внутрикристаллического пространства цеолитов. Цеолитная ячейка ZSM-5 содержит две системы пересекающихся каналов – прямые и зигзагообразные. Поскольку размеры органических катионов, находящихся в каналах, больше размеров последних, то удалить эти катионы можно только химической или высокотемпературной обработкой. Бензол, по данным тех же авторов, адсорбируется только в прямых каналах цеолита ZSM-5, которые составляют 60% от общей длины каналов элементарной ячейки. Этим можно объяснить совпадение или близость адсорбционных кривых для образцов, содержащих разное количество оставшегося после обработки в тлеющем разряде кислорода темплата. От параметров разряда и толщины слоя обрабатываемого образца зависит степень удаления темплата из более узких зигзагообразных каналов, куда молекулы бензола в силу своих размеров не проникают.

Сравнительно большая поверхность цеолитов типа ZSM-5 и значительный наклон изотерм адсорбции бензола для наших образцов могут свидетельствовать о возникновении вторичных пор под действием тлеющего разряда. Величина поверхности изученных образцов цеолитов А и В по адсорбции криптона составляла ~250–300 м²/г.

Таким образом, видно, что использование тлеющего разряда в кислороде с целью удаления органических темплатов из цеолитов типа ZSM-5 достаточно эффективно. При этом сохраняется структура каркаса цеолита, что и является существенным преимуществом данного метода по сравнению с термообработкой, кроме того процесс протекает при более низкой температуре с меньшим временем обработки.

Список литературы

1. *Maker P. K., Hunter F. D., Scherzer J.* // Amer. Chem. Soc. Chemistry Series. 1971. № 101 (Molecular Sieve Zeolites-I). P. 266.
2. *Dalla Betta R. A., Boudart M.* // Proc. 5th Intern. Congress of Catalysis. 1972. V. 2. P. 1329.

3. *Kraushaar B., de Haan J. W., van de Ven L. J. M.* // Chem. Lett. 1986. № 9. P. 1523.
4. *Dessau R. M., Kerr G. T.* // Zeolites. 1984. № 4. P. 315.
5. *Andersen M. W., Klinowski J., Xinsheng L.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1596.
6. *Klinowski J., Carpenter T. A., Gladden L. F.* // Zeolites. 1987. № 7. P. 73.
7. *Maesen T. L. M., Bruinsma D. S. L., Kouwenhoven H. W., van Bekkum H.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. № 17. P. 1284.
8. *Дадашова Е. А., Ягодовская Т. В., Некрасов Л. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2079.
9. *Лунин В. В., Дадашова Е. А., Ягодовская Т. В., Киселев В. В.* // Тез. докл. конф. молодых ученых Химического факультета МГУ. М., 1990. С. 3.
10. *Крапивина О. А., Камочкина Е. Б.* // Высокоинтенсивные процессы химической технологии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 97.
11. Методы обнаружения и разделения элементов. М.: Изд-во МГУ, 1984. 204 с.
12. *Глонти Г. О.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1984.
13. Landolt-Bornstein Band, Atom und molekular Physik. 2. Teil. Molekeln 1. Berlin: Springer-Verlag, 1951. S. 361.
14. *Jacobs P. A., Beyer H. K., Valyon J.* // Zeolites. 1981. № 3. P. 161.
15. *Derouane E. G., Gabelica Z.* // J. Catal. 1980. V. 65. № 2. P. 486.

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

Поступила в редакцию
2.XI.1990

УДК 577.156

© 1991 г.

Атякшева Л. Ф., Курицына Г. В., Чухрай Е. С., Полторак О. М.

ДИССОЦИАТИВНАЯ ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Изучено влияние pH среды, состава буферной смеси и ионов Mg^{2+} на термостабильность щелочной фосфатазы. Установлено, что оптимум pH-стабильности фермента (5,0–7,5) не совпадает с оптимумом pH-активности; ионы магния дестабилизируют фермент. Показано, что природа буфера влияет на активность фермента, не изменяя константы скорости инактивации при 63° С.

Активные формы щелочной фосфатазы (КФ 3.1.3.1) различных источников представляют собой димеры, диссоциация которых под влиянием некоторых факторов внешней среды приводит к возникновению мономеров [1, 2]. Мономерная единица щелочной фосфатазы животного происхождения имеет молекулярную массу 80 000 Дальтон [3], но при обработке β-меркаптоэтанолом она распадается на мономеры. В отсутствие ионов Mg^{2+} щелочная фосфатаза не проявляет каталитической активности [4]. Ферментные растворы щелочной фосфатазы из слизистой кишечника цыпленка при разведении растворов теряют свою активность по механизму:

$$EMg\ (активн.) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E\ (неактивн.) + Mg^{2+}.$$

Константа равновесия этого процесса равна $1 \cdot 10^{-4}$ М. В работах [2, 3, 5] показано, что роль ионов магния в каталитическом процессе неоднозначна. Ионы магния необходимы как для проявления каталитической активности, так и для поддержания четвертичной структуры белка. Поскольку роль четвертичной структуры в наибольшей степени проявляется в кинетических исследованиях процессов термоинактивации, в настоящем исследовании избран этот метод для анализа роли факторов внешней среды (pH, природа буфера, ионы магния) на состояние активности и структурной целостности белковой молекулы.

Экспериментальная часть. В работе использовали препарат щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка фирмы «Reanal». Субстратом служил *n*-нитрофенилфосфат ($1 \cdot 10^{-3}$ М). Накопление продукта реакции (*n*-нитрофенол) регистрировали при 400 нм оптическими методами в кювете толщиной 1 см при 20° С. Реакцию проводили при pH 8,6, в 0,05 М трис-HCl-буфере в присутствии 0,05 М $MgCl_2$. Кроме

того, в работе использовали 0,05 М боратный, 0,1 М глициновый и 0,1 М ацетатный буферы. Влияние pH и состава буферной смеси на стабильность щелочной фосфатазы определяли при 20 и 63° С по следующим методикам.

а) Модифицированный препарат фермента растворяли в дистиллированной воде (0,3 мг/мл), а затем разводили в 10 раз буферным раствором с различными значениями pH. Активность фермента определяли при 20° С в *трис*-HCl-буфере при pH 8,6.

б) Кинетику необратимой термоинактивации фермента изучали при 63° С. Мера стабильности белка – изменение его активности. Инактивацию фермента проводили в *трис*-HCl- и боратном буферах в присутствии и в отсутствие ионов магния при различных значениях pH. Активность фермента после инактивации определяли при 20° С и pH 8,6 в том же буфере, в котором вели инактивацию.

Обсуждение результатов. Как показано на рис. 1, белковая структура щелочной фосфатазы нестабильна при pH<5. Растворы ее в ацетатном буфере быстро теряют активность даже при комнатной температуре. Это означает, что при кислых значениях pH возникает нестабильная форма белка, причем, как показано на рис. 1, этот переход необратим, поскольку при pH 8,6 фермент не восстанавливает исходного уровня активности:

$$E(\text{стабильный}) + H^+ \rightleftharpoons EH^+ \rightarrow \text{нестабильный белок}.$$

При этом изменяется и значение $K_м$ от $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ М для нативного белка при pH 8,6 до $4 \cdot 10^{-3}$ М для белка, предварительно обработанного в течение 30 мин в ацетатном буфере, pH 4,9. Активность его составляет менее 10% от активности нативного белка в тех же условиях (pH 8,6). Необратимость изменения может быть связана с восстановлением группы –S–S–, связывающей мономеры щелочной фосфатазы. Величина pK_1 перехода стабильного белка в денатурированный лежит в области pH 5,0. В этих условиях возникают менее активные формы щелочной фосфатазы, константа Михаэлиса для которых более чем в 3 раза превышает соответствующую величину для нативной структуры фермента с интактными дисульфидными связями.

Исследование кинетики термоинактивации щелочной фосфатазы при 63° С показало, что во всем изученном интервале pH кинетические кривые спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 2), что дает возможность по тангенсу угла наклона вычислить соответствующие эффективные константы скорости инактивации первого порядка. На рис. 3 показана pH-зависимость констант скорости инактивации. Зависимость эффективной константы скорости инактивации имеет минимум, соответствующий области значений pH, где фермент наиболее стабилен (pH 5–7,5). Обращает на себя внимание тот факт, что оптимум pH-

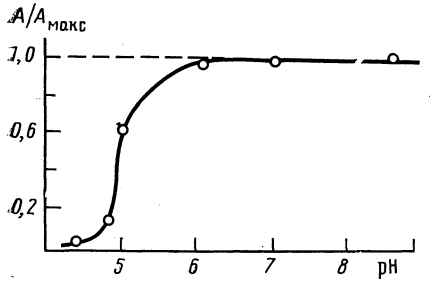


Рис. 1

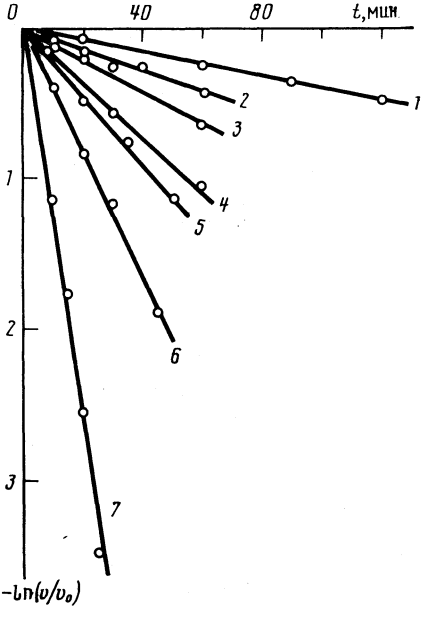


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной активности щелочной фосфатазы от pH. Фермент выдержан 30 мин при этих значениях pH и 20° С. Определение активности при pH 8,6. Пунктиром показан исходный уровень активности

Рис. 2. Кинетика термоинактивации щелочной фосфатазы в ацетатном (*1–3*) и *трис*-HCl (*4–7*) буферах при 63° С и различных значениях pH: *1* – 5,0; *2* – 6,0; *3* – 4,8; *4* – 7,0; *5* – 8,0; *6* – 8,6; *7* – 9,6

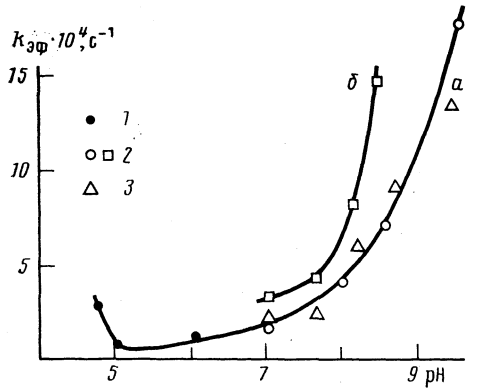


Рис. 3

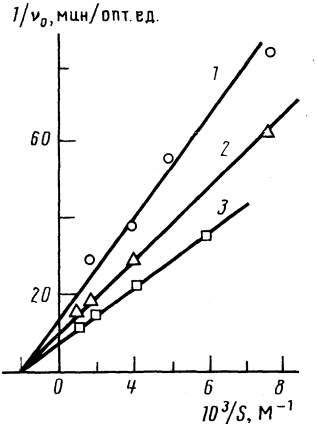


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости инактивации щелочной фосфатазы от pH в отсутствие (*а*) и в присутствии Mg^{2+} (*б*); *1* – ацетатный буфер, *2* – *трис*-HCl, *3* – боратный буфер

Рис. 4. Активация щелочной фосфатазы буферной смесью *трис*-HCl (реакция в боратном буфере pH 8,6) при различных концентрациях активатора: *1* – 0; *2* – 0,023; *3* – 0,059 М

стабильности фермента не совпадает с оптимумом его активности, который находится в интервале значений pH>8.

Наличие минимума на pH-зависимости стабильности фермента предполагает существование трех ионизированных форм фермента [6]:

$$EH^+ \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} E \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} E^-,$$

$$pK_I \sim 5 \qquad pK_{II} \sim 8$$

где E – стабильная форма фермента, EH^+ и E^- – нестабильные формы. Если термоинактивацию вести в присутствии ионов магния, то при заданном значении pH константа скорости инактивации возрастает (кривая *2* рис. 3), т. е. ионы магния дестабилизируют фермент. Как видно из рис. 3, константа скорости инактивации при заданном значении pH не изменяется при замене *трис*-HCl-буфера на боратный буфер. В то же время использование различных буферных смесей существенно влияет на активность фермента. Начальные скорости ($v_0 \cdot 10^2$, опт. ед./мин) реакции гидролиза *п*-нитрофенилфосфата в различных буферных системах в отсутствие и в присутствии Mg^{2+} приведены ниже:

Буфер	*трис*-HCl	глицин – NaOH	H_3BO_3 – NaOH
Без Mg^{2+}	1,0	1,2	0,2
Mg^{2+}	8,2	3,4	4,5

Из приведенных данных следует, что скорости реакции гидролиза *п*-нитрофенилфосфата в различных буферных системах отличаются в несколько раз. Наименьшую скорость в отсутствие ионов магния наблюдали в боратном буфере. Ионы Mg^{2+} оказывают активирующее действие во всех буферных системах, максимально оно в случае боратного буфера (возрастание скорости реакции в 20 раз). Боратный и *трис*-HCl-буферы в данной работе были исследованы с целью получить характеристику ингибирующего или активирующего действия буферных систем на фосфатазную активность белка. Были определены константы Михаэлиса и максимальные скорости для фосфатазной реакции в боратном буфере в присутствии меняющихся концентраций *трис*-HCl-буфера (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют об активирующем действии *трис*-HCl-буфера. Тип активирования – неконкурентный, константа активации $6 \cdot 10^{-2}$ М. Добавление боратного буфера к раствору фосфатазы в *трис*-HCl-буфере в пределах $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ М не влияет на скорость фосфатазной реакции.

Список литературы

1. *Reynolds S. A., Schlesinger M. J.* // Biochemistry. 1967. V. 2. № 11. P. 2552.
2. *False M. C., Brthune J. Z., Vallee B. L.* // Ibid. 1982. V. 21. № 7. P. 1471.
3. *Jokota J.* // J. Biochem. 1978. V. 83. P. 1293.
4. *Чухрай Е. С., Никулина В. С., Полторак О. М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 58. С. 256.
5. *Schaffel S. D., Halett F. M.* // Biochem. biophys. acta. 1978. V. 526. № 2. P. 457.
6. *Шишкин А. А., Атякшева Л. Ф., Полторак О. М., Нахапетян Л. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 3. С. 232.

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

Поступила в редакцию
26.XI.1990

УДК 541.572.52

© 1991 г.

Бушелев С. Н., Рубайло В. Л.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЦИКЛОГЕКСЕНИЛПЕРОКСИДА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ВАНАДИЕМ

В рамках полуэмпирического квантово-химического метода MNDOC проведен расчет электронной структуры и оптимизация молекулярной геометрии циклогексенилпероксида (I), а также его пероксидного радикала (II). На основании проведенных расчетов проверена возможность образования внутримолекулярной водородной связи в молекуле I, рассчитана теплота гомолитического разрыва связи O–H при образовании пероксидного радикала II, а также сделан вывод об относительной способности рассмотренных молекул образовывать комплексы (их донорно-акцепторных свойствах). Кроме того, характер распределения электронной плотности в молекулах I и II (эффективные заряды на атомах) позволили сделать правильные, совпадающие с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, выводы о конфигурации комплекса VO – циклогексенилпероксид. На основе расчетных данных обсужден предложенный ранее механизм трансформации пероксида в координационной сфере ванадия с образованием пероксидного радикала.

Алкилпероксидные комплексы ванадия (V) являются эффективными биомиметическими реагентами в реакциях эпоксидирования олефинов и гидроксилирования

Оптимизированные параметры молекулярной конфигурации циклического ядра циклогексенилпероксида (r – межатомные расстояния, α – валентные, β – двугранные углы)

r, Å		α, град		β, град	
C_1–C_2	1,527	C_1–C_2–C_3	124,59	C_1–C_2–C_3–C_4	4,8
C_2–C_3	1,331	C_2–C_3–C_4	124,00	C_2–C_3–C_4–C_5	–17,5
C_3–C_4	1,498	C_3–C_4–C_5	114,05	C_3–C_4–C_5–C_6	35,21
C_4–C_5	1,532	C_4–C_5–C_6	115,59		
C_5–C_6	1,533	C_5–C_6–C_1	128,51		
C_1–C_6	1,558	C_2–C_1–C_6	113,27		

Примечание. Оптимизированные значения длин связей C_1—O_1 и O_1—O_7 равны 1,406 и 1,306 Å соответственно, а валентные углы C_1—O_1—O_7 и O—O_7—H равны 112,63 и 105,65°.

ароматических соединений [1]. Предлагаемый гомолитический механизм включает образование промежуточных структур

$$VO^{(V)}(HOOR) \rightleftharpoons VO^{(IV)}(^{\bullet}OOR),$$

что подтверждается экспериментальными данными по образованию аддуктов в реакции взаимодействия соединений ванадия (IV) с пероскидными радикалами [2, 3]. Однако до настоящего времени нет единого мнения о первичных процессах комплексообразования гидропероксидов с металлокомплексными соединениями ванадия и последующей трансформацией гидропероксида в координационной сфере металла. Исследования по кинетике образования и расходования интермедиатов в каталитической системе $(ДМСО)_5VO(ClO_4)_2$ – циклогексенилгидропероксид (I) указывают на образование структур, способных фиксировать молекулярный кислород и приводить к внутрисферному окислению гидропероксидного лиганда [4, 5].

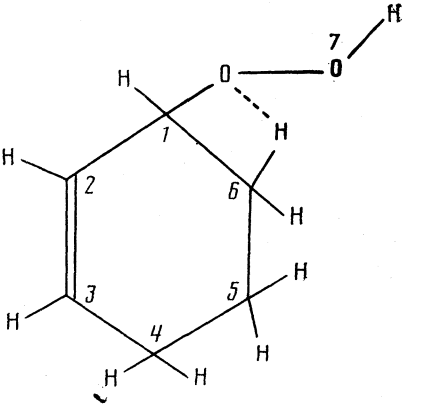


Рис. 1. Структура молекулы циклогексенилпероксида и схема предполагаемой внутримолекулярной водородной связи

Поскольку в отсутствие стабилизирующих лигандов выделить указанные комплексы невозможно, нами для изучения деталей механизма внутрисферного окисления проведен расчет электронной структуры циклогексенилпероксида и соответствующего пероксидного радикала (II). Расчет проводили в рамках полуэмпирического квантово-химического метода MNDOC [6]. Так как молекулярная геометрия указанных соединений неизвестна, мы проводили полную оптимизацию структуры как самого I, так и его пероксидного радикала. При этом оптимизировались все геометрические параметры этих молекул: длины связей, валентные и двугранные углы. Расчет электронной структуры радикала II проводили в рамках приближения «полуэлектрона» [6], обычно используемого для расчета электронной структуры молекул с открытой оболочкой в методе MNDOC.

Согласно нашим расчетам, циклический каркас молекулы I (рис. 1) обладает конформацией полукресла, аналогичной конформации самого циклогексена [7]. При этом атомы C_2 и C_3, соединенные двойной связью, а также соседние с ними атомы C_1 и C_4 находятся почти в одной плоскости, а атомы C_5 и C_6 соответственно ниже и выше плоскости, образованной первой тройкой атомов. В таблице приведены соответствующие параметры геометрической конфигурации молекулы I.

Проведенные расчеты позволили также проверить возможность образования внутримолекулярной водородной связи между атомами H6 и H8 в молекуле I, о существовании которой высказывалось предположение в работе [2]. Как оказалось, поверхность потенциальной энергии (рассчитанная в рамках метода MNDOC) как функция угла вращения связи O–H вокруг связи O–O в пероксидной группе молекулы I имеет два неглубоких минимума, разделенных низким потенциальным барьером 0,3 ккал/моль. Теплота перехода между двумя конформациями, отвечающими этим минимумам, составила 0,14 ккал/моль, причем более глубокий минимум соответствует структуре без водородной связи. Таким образом, внутренние конформационные переходы пероксидной группы молекулы I должны осуществляться достаточно легко, особенно под влиянием внешних факторов: нагрева и растворителя.

Другой практически важный для исследуемых систем результат, полученный с помощью проведенных расчетов – определение величины теплоты гомолитического разрыва связи O–H в молекуле I с образованием пероксидного радикала. Согласно нашим данным, теплота разрыва связи составила $Q=79{,}7$ ккал/моль.

Так как в интересующих нас процессах разложения гидроперекиси циклогексена оба соединения (I и II) могут включаться в координационную сферу ионов переходных металлов, таких, например, как $V^{(V)}$ представляет интерес с помощью полученных параметров электронной структуры сравнить их электронодонорные свойства. Так, энергии высшей занятой молекулярной орбитали составили для I и II соответственно: $-10{,}41$ и $-5{,}39$ эВ. Поэтому радикал должен обладать более сильными электронодонорными свойствами.

По данным ИК-спектроскопии для различных лигандов в координационной сфере V пероксид образует с последним комплекс с триангулярной структурой

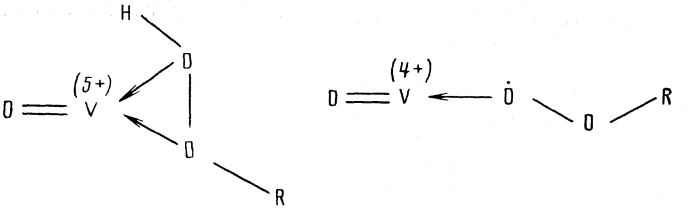


Рис. 2. Триангулярный комплекс пероксида с ванадием (*а*) и «линейный» комплекс радикала с ванадилом (*б*)

[8, 9], в которой оба атома кислорода пероксидной группы находятся на практически одинаковых расстояниях от центрального иона $V^{(V)}$. Согласно нашим расчетам, эффективные заряды на атомах кислорода в 1–0,121 а.е. для крайнего атома кислорода и –0,129 а.е – для второго. Поэтому, с позиции точечного кулоновского взаимодействия, пероксид при образовании комплекса с центральным ионом $V^{(V)}$ должен ориентироваться так, как это предполагается в работах [8, 9], т. е. оба атома кислорода пероксидной группы I должны находиться приблизительно на равных расстояниях от центрального иона, образуя триангулярный (двухцентровой) комплекс (рис. 2).

Наконец, сравнение эффективных зарядов на атомах кислорода пероксидной группы в циклогексенилпероксидрадикале (–0,204 и –0,083 а.е. на концевом и внутреннем атомах кислорода соответственно) может свидетельствовать о том, что для комплекса с радикалом реализуется асимметрическая одноцентровая конфигурация комплекса, при которой атом концевого кислорода с большим отрицательным эффективным зарядом расположен ближе к центральному иону ванадия.

В силу вышесказанного можно предположить следующий механизм образования II в координационной сфере $V^{(IV)}$: гомолитический разрыв связи O–H в пероксиде сопровождается переходом от двухцентрового к одноцентровому (по атомам кислорода) комплексу с радикалом, причем последний более стабилен. Выигрыш в энергии при образовании более стабильного комплекса с радикалом снижает энергетический барьер гомолитического разрыва связи O–H (в координационной сфере металла по сравнению со свободным I), а смещение граничных молекулярных орбиталей лиганда и центрального иона может приводить к более свободному пространственному переносу заряда при диспропорционировании пероксида и образовании радикала.

Авторы выражают благодарность И. С. Филипповой за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. *Mimoun H.* // Israel J. of Chem. 1983. V. 23. P. 451.
2. *Howard J. A., Tait J. C., Yamada T., Chenier J. H. B.* // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 2184.
3. *Samuni A., Czapski G.* // Israel J. of Chem. 1970. V. 8. P. 563.
4. *Холуйская С. Н., Каспаров В. В., Ковалев В. В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 44.
5. *Холуйская С. Н., Рубайло В. Л., Эмануэль Н. М.* // Там же. 1987. № 1. С. 48.
6. *Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1413.
7. *Райд К.* Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972. С. 80.
8. *Mimoun H., Saussine L., Daire E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3101.
9. *Shreve O. D., Heether M. R., Knight H. B., Swern D.* // Anal. Chem. 1951. V. 23. P. 282.

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

Поступила в редакцию
13.II.1990

УДК 547.979.733

© 1991 г.

Клюев С. А., Шейнин В. Б., Березин Б. Д.

О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧАМИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА(III) В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Рассмотрен процесс восстановления Mn(III)-тетрафенилпорфирина в растворах ацетонитрила и диметилсульфоксида при добавлении щелочей. Обнаружено влияние природы растворителя на механизм данного процесса.

В исследованиях [1, 2] показано, что при добавлении щелочей к растворам хинонов или фталоцианиновых комплексов переходных металлов может происходить восстановление указанных соединений. По мнению авторов механизм данного процесса состоит в переносе электрона с иона OH^- на хинон или металлофталоцианин с образованием анион-радикала или с изменением степени окисления координированного иона металла при одновременном захвате радикала $OH^{\bullet}$ молекулой растворителя. Редокс-превращению предшествует координация OH^- данными окислителями.

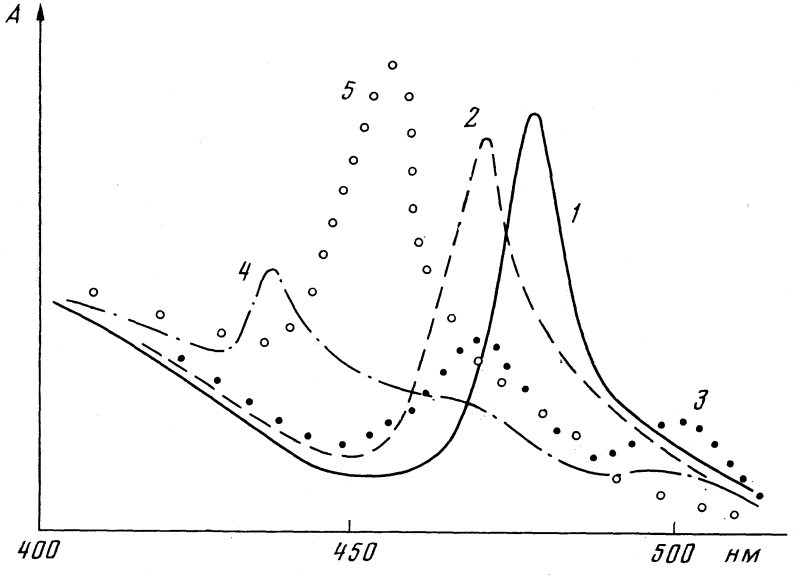


Рис. 1. ЭСП, полученные при титровании ацетонитрильного раствора (Cl)MnТФП (10^{-6} моль/л) щелочью, соответствующие различным формам комплекса: *1* – окисленной форме (Mn^{3+}ТФП), *2–4* – переходным формам, *5* – восстановленной форме (Mn^{2+}ТФП)

В качестве объекта исследования нами был выбран комплекс марганца с тетрафенилпорфином (Cl)MnТФП, который способен к обратимым окислительно-восстановительным превращениям с изменением степени окисления координированного иона. Цель исследования – выяснение различий между механизмами восстановления Mn(II)-порфирина в ацетонитриле и диметилсульфоксиде (ДМСО). Выбор растворителей обусловлен их неодинаковой способностью к координации.

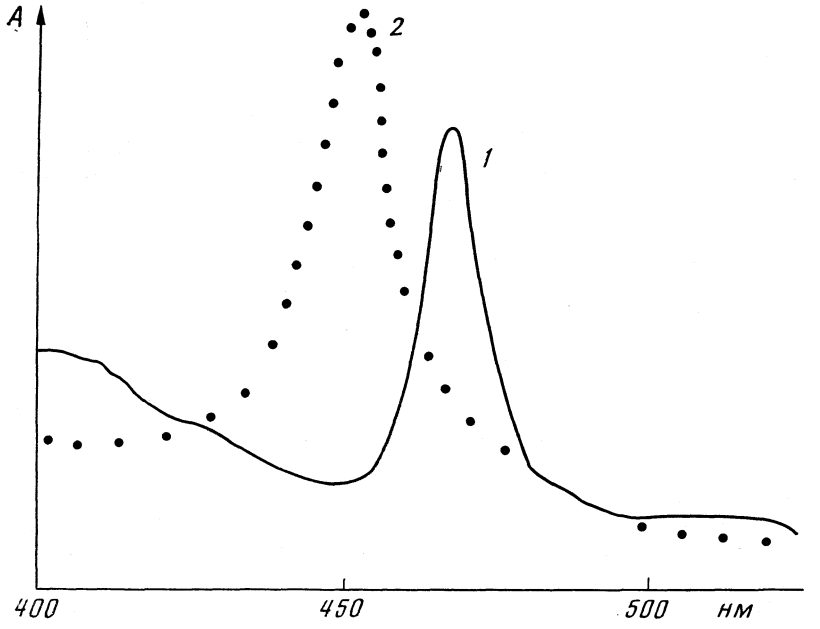


Рис. 2. ЭСП, полученные при титровании диметилсульфоксидного раствора (Cl)MnТФП (10^{-6} моль/л) щелочью, соответствующие окисленной (*1*) и восстановленной (*2*) формам комплекса

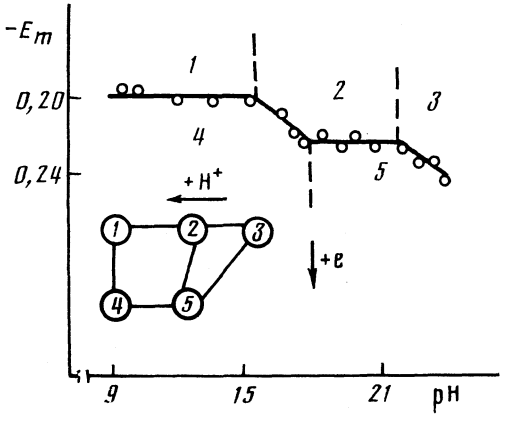


Рис. 3. Диаграмма pH – потенциал (Cl)MnТФП (10^{-4} моль/л) в ацетонитриле и граф редокс-процессов

Экспериментальная часть. Спектрофотометрическое титрование с потенциометрическим контролем pH растворов (Cl)MnТФП, синтезированного по методике [3], осуществляли как описано в [4, 5] с использованием спектрофотометра СФ-18 и pH-метра ОР-211/1 (ВНР). Электровосстановление (Cl)MnТФП проводили на платиновом электроде с применением электрохимической системы ЕСМ-700 (ГДР) в трехэлектродной ячейке (электрод сравнения – водный н.к.э.). Фон – 0,04 М раствор $(C_2H_5)_4NClO_4$. Использовали метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии с электрохимической очисткой поверхности электрода. Титрант – гидроокись тетрабутиламмония в соответствующем растворителе.

Обсуждение результатов. При спектрофотометрическом титровании раствора (Cl)MnТФП в ацетонитриле щелочью зафиксированы три переходные формы комплекса, предшествующие образованию Mn(II)-порфирина. Электронные спектры поглощения (ЭСП) различных форм комплекса представлены на рис. 1. Если аналогичное титрование проводить в ДМСО, то переходные формы не проявляются (рис. 2).

Диаграмма pH – потенциал комплекса (Cl)MnТФП в ацетонитриле изображена на рис. 3. Как видно из диаграммы, в исследованной области pH имеются четыре редокс-равновесия (переходы между формами комплекса 1–4, 2–4, 2–5, 3–5), и три равновесия, связанные с изменениями в координационной сфере комплекса (1–2, 2–3, 4–5)

$$(OH^-)(X)Mn^{3+}ТФП+OH^- \rightleftharpoons (HO^-)_2Mn^{3+}ТФП+X^- - (1-2),$$

$$(Cl^-)(X)Mn^{3+}ТФП+e \rightleftharpoons (Cl^-)(X)Mn^{2+}ТФП - (1-4),$$

$$(HO^-)(X)Mn^{3+}ТФП+e \rightleftharpoons (HO^-)(X)Mn^{2+}ТФП - (1-4),$$

$$(HO^-)_2Mn^{3+}ТФП+H^+ +e \rightleftharpoons (HO^-)(H_2O)Mn^{2+}ТФП - (2-4),$$

$$(HO^-)_2Mn^{3+}ТФП+e \rightleftharpoons (HO^-)_2Mn^{2+}ТФП - (2-5),$$

X=H_2O или CH_3CN (растворитель содержит 0,1% воды). Процесс замещения экстралиганда Cl^- на OH^- в (Cl)MnТФП не проявился, так как потенциалы восстановления (Cl)MnТФП и (HO)MnТФП равны [6].

Короткие участки на диаграмме в местах перехода сопряженных форм не позволяют точно определить наклон линии pH – потенциал из уравнения

$$dE_m/dpH = -2{,}3RTm/Fn,$$

где E_m – потенциал, измеренный при одинаковых концентрациях окисленной и восстановленной форм комплекса или «потенциал средней точки» (midpoint potential), m – число протонов, n – число электронов. По приблизительной оценке для линии (3–5), соответствующей одноэлектронному переходу, отношение m/n – дробное, что, согласно [7], является указанием на образование в системе димеров или более сложных форм. Титрование раствора (Cl)MnТФП в ацетонитриле при pH выше 24,5 приводит к уменьшению на вольтамперограммах пикового тока, что объясняется химическим восстановлением Mn(III)-порфирина в растворе. При титровании щелочью раствора (Cl)MnТФП в ДМСО отношение $dE_m/dpH=0$.

Из сравнения данных спектрофотометрического титрования (Cl)MnТФП в ацетонитриле с электрохимическими измерениями при контролируемом pH следует, что спектрофотометрический метод в данном случае является более информативным, так как позволяет обнаружить большее количество переходных форм комплекса.

На основании изложенного выше, восстановление Mn(III)-порфирина в ацетонитриле можно представить как процесс экстракоординации OH^- с последующей его трансформацией (возможно до O^{2-}), сопровождающийся повышением электронной плотности на ионе марганца и далее редокс-распадом экстракомплекса при соударении с молекулой растворителя или OH^- (образуется соединение перекисного типа). Координированный марганцем(III) ион OH^- уже находится на первой стадии окисления, так как комплексообразование по электронной природе есть начало окисления лиганда и восстановления иона металла.

Процесс экстракоординации OH^- порфириновым комплексом Mn(III) в ДМСО при использовании спектрального (ЭСП) и электрохимического методов не обнаружен. Диметилсульфоксид – сильно координирующийся растворитель (донорное число равно 29,8). Можно допустить, что равновесие

$$(ДМСО)_2MnТФП^+ + OH^- \rightleftharpoons (ДМСО)(HO)MnТФП + ДМСО$$

быстро смещается в правое положение за счет протекания редокс-реакции, приводящей к образованию Mn(II)-порфирина, т. е. в ДМСО восстановление комплекса также происходит через экстракоординацию OH^-, но с меньшим числом стадий, чем в ацетонитриле. Не исключена возможность реализации механизма, при котором образуется интермедиат $Mn^{3+} \leftarrow \overset{\cdots}{O}\cdots S\cdots OH$ (перенос электрона с OH^-) или происходит кислотная ионизация координированного растворителя (перенос электрона с $(CH_3)(CH_2)SO^-$).

Список литературы

1. *Блюменфельд Л. А.* Проблемы биологической физики. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1977. С. 192.
2. *Малкова А. Н., Дубровина А. С., Тупиков В. И.* // Координац. химия. 1983. Т. 9. № 10. С. 1326.
3. *Adler A. D.* // J. Inogr. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2443.
4. *Шейнин В. Б., Андрианов В. Г., Березин Б. Д.* // Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. № 10. С. 2192.
5. *Kolthoff I. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 305.
6. *Boucher L. J., Garber H. K.* // Inogr. Chem. 1970. V. 9. P. 2646.

7. *Ксенжек О. С., Петрова С. А.* Электрохимические свойства обратимых биологических редокс-систем. М.: Наука, 1986. С. 63.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
12.III.1990

УДК 546.262.31+546.21:547.53

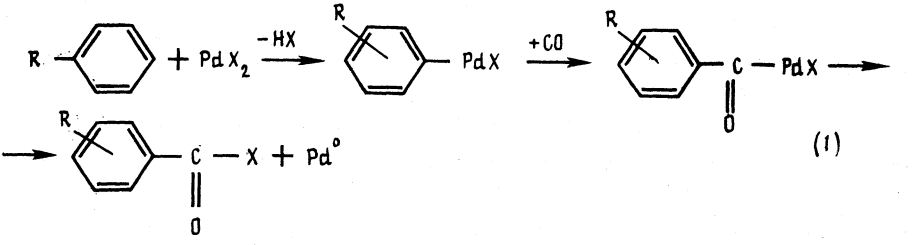
© 1991 г.

Калиновскпй И. О., Богачев Ю. С., Лещева А. А., Погорелов В. В., Шапетько Н. Н., Гельбштейн А. И.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА МЕТОДАМИ ИК- И ЯМР-^{13}С-СПЕКТРОСКОПИИ

Показано, что активными каталитическими частицами реакции окислительного карбонилирования ароматических соединений являются полиядерные карбонильные комплексы Pd(II) и Rh(III).

Реакция окислительного карбонилирования ароматических соединений, катализируемая соединениями металлов подгруппы платины, является перспективным методом получения ароматических кислот [1–3]. Ранее нами была найдена эффективная каталитическая система окислительного карбонилирования бензола и толуола на основе соединений Pd и Rh в присутствии соли меди в смеси трифторуксусной кислоты и ее ангидрида [4]. Для этой реакции предложена схема механизма [4, 5]. Она включает стадию электрофильного замещения в ароматическом ядре с последующим внедрением координированной молекулы монооксида углерода по связи металл – углерод, приводящим к образованию ацильного комплекса металла, который в результате восстановительного элиминирования дает производное ароматической кислоты (схема (1), лиганды для простоты опущены):



Однако эта брутто-схема реакции не была обоснована физико-химическими методами, включая природу промежуточных активных каталитических частиц. В данной работе для изучения механизма реакции окислительного карбонилирования ароматических соединений использованы ИК- и ЯМР-^{13}С-спектроскопия.

Экспериментальная часть. Бензол, толуол и дихлорэтан использовали марки «ч.» после соответствующей очистки [6]. Бензол-D_6 для ЯМР-спектроскопии марки А использовали без дополнительной очистки. Трифторуксусную кислоту марки «ч.» перегоняли над серной кислотой. Трифторуксусный ангидрид марки «ч.» использовали после перегонки. Трифторацетат палладия (II) получали по известной методике [7]. Трифторацетат родия (III) получали действием трифторуксусной кислоты на гидроокись родия (III) согласно методике получения трифторметилсульфоната родия (III) [1].

Инфракрасные спектры записывали на приборе «Shimadzu», используя кюветы со стеклами из флюорита с зазором 0,05 и 0,1 мм в отсутствие контакта с атмосферной влагой и кислородом воздуха при 20° С.

Спектры ЯМР-^{13}С записывали на приборе АС-250 в фурье-режиме с развязкой от спин-спинового взаимодействия с протонами при комнатной температуре. Рабо-

чая частота 62,86 мГц. Точность измерения не хуже 0,03 м.д. Колбу с реакционной смесью вакуумировали (0,05 мм рт. ст.), дегазировали и вводили в контакт с монооксидом углерода, содержащим 75% изотопа углерода ^{13}C при парциальном давлении 0,3 атм при 25° С. Реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки, переносили в ампулу-вкладыш, продутую аргоном и запаивали.

Обсуждение результатов. Установлено, что в атмосфере CO (p_{CO}=1 атм) 0,025 г трифторацетата палладия (II) растворяется в 2 мл бензола, толуола или дихлорэтана при комнатной температуре за несколько часов, образуя светло-желто-зеленый раствор комплекса палладия. В ИК-спектре этих растворов проявляются две интенсивные полосы поглощения 1950 и 1660 $см^{-1}$ и слабая полоса при 1990 $см^{-1}$. Последняя, очевидно, отвечает колебаниям терминальной CO, а полоса при 1950 $см^{-1}$ – колебаниям мостикового CO карбонильного комплекса палладия [8]. Полоса поглощения при 1660 $см^{-1}$ может быть обусловлена колебаниями различных типов координированного CO, связывающего не менее двух атомов палладия, в том числе валентными колебаниями μ_3-карбонильных групп, соединяющих три атома металла [9].

В ИК-спектрах растворов карбонильного комплекса палладия в бензоле и толуоле не удалось обнаружить характеристическую полосу, относящуюся к колебаниям CO ацильной группы, по-видимому, из-за наложения интенсивной полосы поглощения при 1660 $см^{-1}$. Однако ГЖХ-анализ реакционной смеси после ее обработки водой и экстракции диэтиловым эфиром показал, что в результате реакции с водой образовалось ~50% бензойной кислоты. Это свидетельствует о том, что в реакционной смеси присутствовал ацильный комплекс палладия. Отсутствие в ИК-спектре характеристической полосы этого комплекса может быть также следствием его быстрого распада.

С целью изучения состояния молекулы CO в активном комплексе палладия были изучены спектры ЯМР-^{13}C реакционных смесей. Поскольку концентрация комплекса палладия недостаточно высока для его обнаружения при использовании монооксида углерода с природным содержанием изотопа ^{13}C, в реакционные смеси вводился монооксид углерода, содержащий 75% изотопа ^{13}C. Однако при этом наряду с сигналами, принадлежащими растворителю, в спектрах проявлялись только сигналы, относящиеся к CO и продуктам его превращения. В качестве стандарта использовали сигнал C_6D_6 при 128,5 м.д. [10]. Найдено, что спектр ЯМР-^{13}C раствора карбонильного комплекса палладия, полученного из суспензии 0,043 г трифторацетата палладия (II) в 2,5 мл C_6D_6 в атмосфере CO, содержит интенсивный сигнал при 179,0 м.д. (синглет) и менее интенсивный сигнал при 173,5 м.д. (синглет) с соотношением пиковых интенсивностей 15 : 1. Согласно литературным данным [11], терминальный CO (в смеси с растворенным CO) в комплексе $(PhCO)PdI(CO)\cdot(PR_3)_2$ (I) дает усредненный сигнал при 184,2 м.д. (синглет), поэтому сигнал при 179 м.д. следует отнести к CO, координированному по Pd. Очевидно, этот сигнал является усредненным сигналом терминального и мостикового CO в комплексах палладия, находящихся в равновесии друг с другом и с растворенным CO, дающим в отсутствие соли палладия сигнал при 185 м.д. (синглет). В аналогичной реакции, проведенной в смеси C_6D_6 и трифторуксусной кислоты (объемное соотношение 4 : 1), также обнаружены сигналы при 178,6 и 174,4 м.д. (соотношение 7 : 1). Сигналы при 174 м.д. в обеих реакциях относятся, очевидно, к растворенной бензойной кислоте [10] – продукту реакции.

При использовании в качестве растворителя смеси C_6D_6 и трифторуксусного ангидрида (соотношение 4 : 1) также проявляются два сигнала при 178,9 и 159,8 м.д. (соотношение интенсивностей 7 : 1). Последний сигнал совпадает с сигналом от смешанного ангидрида бензойной и трифторуксусной кислот – продукту реакции в присутствии трифторуксусного ангидрида. Следует отметить, что в растворах карбонильных комплексов палладия, полученных из трифторацетата палладия (II) в атмосфере CO, отсутствует сигнал ацильной группы, который, согласно литературным данным, проявляется при 234,3 м.д. для комплекса (I) [11]. Это может быть связано как с быстрым обменом CO в ацильном комплексе, так и с неустойчивостью последнего в отсутствие фосфинового лиганда.

Из предыдущих опытов остается неясным, относится ли сигнал при 179 м.д. к активной форме карбонильного комплекса палладия, способного взаимодействовать с бензолом, давая продукт реакции, или к неактивной восстановленной форме. Для выяснения этого вопроса был получен раствор карбонильного комплекса палладия в дихлорэтане и трифторуксусном ангидриде (соотношение 4 : 1) из трифторацетата палладия (II) и CO, в спектре которого обнаружен один сигнал при 178,9 м.д. После добавления в реакционную смесь C_6D_6 имело место исчезновение сигнала при 178,9 м.д. за 50 дней при 20° С и появление сигнала от продукта реакции при 159,8 м.д. и сигнала при 180,4 м.д.

Карбонильные комплексы родия, полученные действием CO на суспензию 0,025 г трифторацетата родия (III) в 2 мл бензола, также проявляют в ИК-спектре три полосы поглощения CO (2075, 2030 и 1655 $см^{-1}$). Кроме того, в спектре проявляется полоса поглощения в виде плеча при 1640 $см^{-1}$, отвечающая, по-видимому, колебаниям CO ацильной группы. При действии соли меди на реакционную смесь возникает полоса поглощения 1710 $см^{-1}$, характерная для производных ароматических кислот.

В спектре ЯМР-^{13}C раствора 0,038 г трифторацетата родия (III) в смеси 2 мл дихлорэтана и 0,5 мл трифторуксусного ангидрида в атмосфере CO наблюдается один интенсивный сигнал при 184,1 м.д. При использовании вместо дихлорэтана C_6D_6 в спектре проявляется уширенный сигнал при 184,5 м.д. и очень слабый сигнал продукта реакции при 159,7 м.д. Эти результаты можно объяснить большей стабильностью ацильного комплекса в случае родия.

Поскольку электрофильное замещение в ароматическом ряду, приводящее в условиях реакции карбонилирования к ароматической кислоте, известно для соединений палладия только в степени окисления +2 [12] и для соединений родия только в степени окисления +3 [13], то результаты настоящего исследования позволяют заключить, что активными каталитическими частицами реакции окислительного карбонилирования ароматических соединений являются полиядерные карбонильные комплексы Pd (II) и Rh (III).

Список литературы

1. Пат. США 4431839. РЖХим. 22Н150П, 1984.
2. *Ugo R., Chiesa A.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1987. № 12. P. 2625.
3. *Jintoku T., Taniguchi H., Fujiwara Y.* // Chem. Lett. 1987. № 6. P. 1159.
4. *Калиновский И. О., Лещева А. А., Кутейникова М. М., Гельбштейн А. И.* // Журн. общ. химии. 1990. № 1. С. 123.
5. *Fujiwara Y., Kawanchi T., Taniguchi H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. № 5. P. 220.
6. Органикум. Т. 2. М.: Мир, 1979. 448 с.
7. *Stephenson T. A., Morehouse S. M., Powell A. R. et al.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3632.
8. *Спицын В. И., Федосеев И. В.* // Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
9. *Коллмен Дж., Хигедас А., Нортон Дж., Финке Р.* // Металлоорганическая химия переходных металлов. Т. I. М.: Мир, 1989. С. 119.
10. *Леви Г., Нельсон Г.* // Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-^{13}C. М.: Мир, 1975. 297 с.
11. *Ozawa F., Kawasaki N., Okamoto H. et al.* // Organometallics. 1987. V. 6. № 8. P. 1640.
12. *Fuchita Y., Hiraki K., Kamogawa Y., Suenaga M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. № 12. P. 941.
13. *Aoyama Y., Yoshida T., Sakurai K., Ogoshi H.* // Organometallics. 1986. V. 5. № 1. P. 168.

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

Поступила в редакцию
30.III.1990

УДК 541:532.771

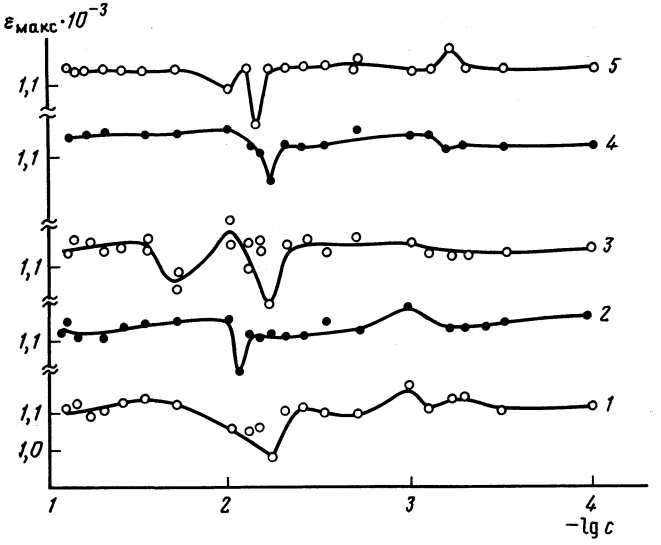
© 1991 г.

Ефанов А. Л., Ефанов Л. Н., Сатырева С. В.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СПЕКТРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ *n*-НИТРОАНИЛИНА

Исследованы спектры поглощения в видимой области в системе *n*-нитроанилин MeCl–H_2O. Обнаружен аномальный ход зависимости параметров спектра от концентрации соли. Обсуждены возможные объяснения аномалии.

В работе [1] показано, что параметры полосы поглощения (380 нм) *n*-нитроанилина (ПНА) в водных растворах зависят от структуры раствора, определяемой его составом. В этой работе исследованы спектры поглощения в системах ПНА –



Зависимости мольного коэффициента погашения в точке максимума полосы поглощения в системах ПНА – H_2O – MeCl от концентрации соли, где Me=Li (*1*), Na (*2*), K (*3*), Rb (*4*), Cs (*5*)

H_2O – MeCl (Me – Li, Na, K, Cs) при концентрации *n*-нитроанилина $4 \cdot 10^{-5}$ М и концентрациях солей 0,1–2,0 М. Мы исследовали те же системы (с добавлением RbCl) при концентрациях солей 10^{-4}–10^{-1} М, поскольку при этих концентрациях можно ожидать в растворе структурные изменения [2, 3].

В работе использовали вещества марки «ос.ч.» (LiCl), «х.ч.» (NaCl, KCl), «ч.д.а.» (CsCl, RbCl, ПНА). Растворы готовили на дистиллированной воде с электропроводностью 10^{-5} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Существенный вклад в ошибку измерений мольного коэффициента погашения вносит ошибка определения концентрации ПНА в растворе. Для снижения ее рабочие растворы с постоянной концентрацией ПНА и переменной концентрацией соли готовили путем смешивания в разных соотношениях раствора ПНА концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М и раствора, содержащего в литре те же $5 \cdot 10^{-5}$ М *n*-нитроанилина и 0,1 М соли. Очевидно, что случайная погрешность концентрации ПНА в растворах, приготовленных таким образом, будет существенно ниже, чем в растворах, приготовленных обычным путем (раствор ПНА+раствор соли+вода).

Измерения спектра проводили на спектрофотометре «Specord M 40». Определяли длину волны ($\lambda_{макс}$) и мольный коэффициент погашения ($\varepsilon_{макс}$) в точке максимума полосы поглощения. Для некоторых растворов проводили параллельные опыты. Разброс значений $\varepsilon_{макс}$ составлял 1%. В области аномальных значений разброс был выше и достигал 3%.

Мы не смогли установить какую-либо зависимость величины $\lambda_{макс}$ от концентрации соли. Зависимость $\varepsilon_{макс}$ от концентрации соли приведена на рисунке. Видно, что для всех исследованных растворов наблюдается аномальный ход изотерм мольного коэффициента погашения при концентрации соли $\sim 10^{-2}$ М. Это соответствует данным работ [2, 3]. Не подтверждается заключение о зависимости концентрации раствора, при которой происходит превращение, от радиуса ионов, сделанное в работе [3]. Концентрация раствора с минимальным значением $\varepsilon_{макс}$ в наших опытах изменяется от $6 \cdot 10^{-3}$ М (LiCl, KCl, RbCl) до $9 \cdot 10^{-3}$ М (NaCl). Менее четко выражены экстремумы при концентрациях $(7 \div 10) \cdot 10^{-4}$ М, однако повторяемость аномального хода кривых для растворов всех исследованных солей позволяет предполагать их существование.

Из рисунка следует аномальный характер превращения – оно проявляется только в узком интервале концентраций. Вне этого интервала зависимость $\varepsilon_{макс}$–*c* непрерывна и монотонна. Аналогичная картина наблюдается на политермах вязкости и поверхностного натяжения жидкостей при температуре перехода их в переохлажденное состояние [4].

Современные представления о структуре водных растворов позволяют указать ряд возможных изменений ее при изменении концентрации. Это прежде всего

представления о границах сольватации. В работе [3] указано, что концентрации растворов, соответствующих границам полной сольватации [5], существенно выше тех, при которых наблюдается аномальный ход изотерм. Приблизительно они соответствуют границам дальней сольватации [6]. По нашему мнению, невозможно установить четкую границу между «вторично сольватированными» молекулами воды и «первично сольватированными» или не сольватированными. В то же время наблюдаемые нами явления может объяснить только резкая граница между слоями.

В работе [7] показано, что в растворах неэлектролитов можно выделить три концентрационные области: при низких концентрациях молекулы неэлектролита располагаются в структуре воды, при умеренных концентрациях наблюдаются области микрорасслаивания. Дальнейшее повышение концентрации приводит к образованию раствора, структура которого определяется структурой неэлектролита. Можно предполагать, что подобная картина наблюдается и в растворах электролитов [8, 9]. Изменение структуры раствора может изменить взаимодействие ПНА... H_2O, что должно, по-видимому, проявиться на спектре раствора ПНА. В таком случае можно ожидать различного хода изотерм в разных структурных областях, что не соответствует нашим результатам.

Узкий концентрационный интервал аномалии и неизменность хода изотермы вне ее, установленные в наших экспериментах, заставляют предполагать возможность существования в растворе таких структурных форм, что переход от одной формы к другой не влияет на ход изотермы. Только в области перехода проявляются особые свойства, возможно, за счет развития в области сосуществования флуктуаций [10], скорее всего, флуктуаций состояния.

Список литературы

1. *Довбыш Н. Г., Шалош Т. В., Посадов И. А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 3. С. 69.
2. *Бурмакина Г. В., Ефанов Л. Н., Шпет М. А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 5. С. 1159.
3. *Еремина А. О., Ефанов Л. Н., Сорокина Н. А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 9. С. 2491.
4. *Киргинцев А. Н., Ефанов Л. Н.* // Там же. 1964. Т. 37. № 7. С. 1820.
5. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968.
6. *Bockris J. O. M.* // Quart. Rev. 1949. V. 3. № 1. P. 173.
7. *Klose M., Naberukhin Yu.* // Z. phys. Chem. 1986. B. 267. № 6. S. 1173.
8. *Лященко А. К.* // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 4. Т. 781.
9. *Довбыш Н. Г., Волохов Ю. А., Лебедев В. В. и др.* // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 51.
10. *Вукс М. Ф., Шурупова Л. В.* // Там же 1971. Т. 12. № 4. С. 781.

Красноярский государственный университет

Поступила в редакцию
18.V.1990

УДК 66.021.2+661.643+546.33

© 1991 г.

Шарипова З. М., Касенов Б. К., Бухарицын В. О.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АРСЕНАТОВ НАТРИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 223—700 К

В микрокалориметре ИТ-с-400 в интервале 223—673 К измерены теплоемкости Na_3AsO_4, $Na_4As_2O_7$ и $Na_5As_3O_{10}$. На основании полученных экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости арсенатов и вычислены функции S_T°, $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ и Φ_T^{**}.

Термическая устойчивость арсенатов натрия подробно исследована в [1, 2]. Цель данной работы – экспериментальное определение теплоемкости фаз в системе $NaAsO_3 - Na_3AsO_4$.

Изобарную теплоемкость арсенатов исследовали в интервале 223–673 К на серийном калориметре ИТ-с-400. Охладителем служил жидкий азот. Время запазды-

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости арсенатов натрия (C_p, Дж·г$^{-1}$, C_p°, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

T, К	Na_3AsO_4		$Na_4As_2O_7$		$Na_5As_3O_{10}$	
	C_p	C_p°	C_p	C_p°	C_p	C_p°
223	0,5476	122,05	0,5180	193,53	0,5034	251,55
248	0,6228	138,81	0,5720	213,86	0,5254	262,52
273	0,6961	155,15	0,7240	270,52	0,6755	337,55
298,15	0,7590	169,10	0,7380	275,97	0,7178	358,70
323	0,7782	173,45	0,7181	268,44	0,7434	371,47
348	0,8334	185,75	0,8154	304,81	0,7409	370,21
373	0,8463	188,64	0,8368	912,79	0,7443	371,92
398	0,8698	193,87	0,8632	322,65	0,7956	397,57
423	0,9078	202,35	0,8887	332,18	0,8132	406,36
448	0,9176	204,53	0,9196	343,73	0,8265	412,99
473	0,9568	213,25	0,9208	344,20	0,8456	422,53
498	0,9842	219,37	0,9239	345,34	0,8685	433,99
523	1,0135	225,89	0,9306	347,85	0,8851	442,29
548	1,0363	230,97	0,9612	359,29	0,9099	454,71
573	1,0865	242,18	1,0208	381,58	0,9199	459,67
598	1,1600	258,55	1,0150	379,39	1,0036	501,48
623	1,1719	261,20	1,0795	403,51	1,0188	509,08
648	1,1809	263,21	1,1331	423,54	1,0314	515,37
673	1,2003	267,52	1,1383	425,50	1,0529	525,16

вания нагревания образца до необходимой температуры регистрировали визуально. Термические, рентгенографические характеристики синтезированных три-, пиро- и ортоарсенатов натрия удовлетворительно согласуются с литературными данными [1, 2]. Опыты при каждой температуре повторяли по 3 раза и результаты усредняли. В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований.

На основании опытных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости арсеналов (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) в интервале 298–673 К:

$$C_p^\circ(Na_3AsO_4) = 76{,}44 + 282{,}02\cdot10^{-3}T + 7{,}70\cdot10^5T^{-2} \quad (1)$$

$$C_p^\circ(Na_4As_2O_7) = 145{,}91 + 413{,}42\cdot10^{-3}T + 6{,}13\cdot10^5T^{-2} \quad (2)$$

$$C_p^\circ(Na_5As_3O_{10}) = 123{,}30 + 580{,}91\cdot10^{-3}T + 55{,}62\cdot10^5T^{-2} \quad (3)$$

Для расчета функций S_T°, Φ_T** арсенатов в качестве опорных были взяты справочные значения S_{298}° для $Na_4As_2O_7$ и Na_3AsO_4, равные соответственно 293,72± ±0,53 и 186,19±5,44 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ [3]. Величину S_{298}° для $Na_5As_3O_{10}$ приняли равной сумме значений S_{298}° для $Na_4As_2O_7$ и $NaAsO_3$ (405,85 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$). Необходимое для расчета значение $S_{298}^\circ(NaAsO_3) = 112{,}13\pm3{,}35$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ заимствовано из [3].

С использованием S_{293}° и уравнений температурной зависимости теплоемкости арсенатов вычислены их термодинамические функции в интервале 298–700 К (табл. 2). Следует отметить, что экспериментальные значения C_{p298}° арсенатов находятся в хорошем согласии с нашими более ранними расчетными данными [2].

Таблица 2

Термодинамические функции арсенатов натрия (C_p^0, S_T^0, Φ_T^{**}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $H_T^0 - H_{298}^0$, Дж·моль$^{-1}$)

T, К	C_p^0	S_T^0	Φ_T^{**}	$H_T^0 - H_{298}^0$
		Na_3AsO_4		
298,15	169,10	186,19	186,19	–
300	169,90	187,32	186,19	339
550	181,78	214,34	188,31	9 110
400	194,46	239,39	193,15	18 495
450	207,60	262,99	199,61	28 523
500	221,03	285,51	207,08	39 214
550	234,64	307,16	215,20	50 579
600	248,39	328,12	223,74	62 626
650	262,22	348,50	232,56	75 359
700	274,55	368,39	241,55	88 784
		$Na_4As_2O_7$		
298,15	275,97	293,72	293,72	–
300	276,75	295,57	293,73	553
350	295,61	339,64	297,18	14 858
400	315,11	380,38	301,62	31 503
450	334,98	418,63	315,58	46 375
500	355,07	450,62	323,26	63 625
550	375,32	489,76	340,88	81 885
600	395,66	523,29	354,69	101 159
650	416,08	555,76	368,91	121 452
700	436,55	587,35	383,39	142 768
		$Na_5As_3O_{10}$		
298,15	358,70	405,85	405,85	–
300	359,37	408,25	406,86	718
350	372,02	447,27	410,30	18 972
400	390,42	515,33	420,30	38 015
450	412,17	562,55	433,51	58 069
500	436,00	607,19	448,66	79 267
550	461,19	649,92	465,03	101 692
600	487,29	691,16	482,16	125 401
650	514,05	731,22	499,79	150 432
770	541,29	770,31	517,72	176 814

Список литературы

1. *Исабаев С. М., Жамбеков М. И., Касенов Б. К.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 11. С. 3133.
2. *Букетов Е. А., Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Исабаев С. М.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1985. 102 с.
3. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.

Академия наук КазССР
Химико-металлургический институт
Караганда

Поступила в редакцию
25.V.1990

УДК 541.8:536:537.635

© 1991 г.

Мишустин А. И., Товмаш Н. Ф., Плахотник А. В.

СТАНДАРТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КАТИОНОВ ЛИТИЯ В 2-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Методом спин-решеточной релаксации ядер лития-7 определен стандартный химический потенциал катионов лития в 2-метилтетрагидрофуране относительно других растворителей. Обсуждена сольватирующая способность 2-метилтетрагидрофурана по отношению к катионам лития.

2-Метилтетрагидрофуран (I) в последние годы получает все более широкое распространение в качестве перспективного растворителя для создания литиевых аккумуляторов [1–4]. Во многих случаях он используется в смесях с другими растворителями, однако оптимальный выбор компонентов и состава смешанного растворителя затруднен из-за отсутствия данных по термодинамическим характеристикам сольватации ионов в I; такие характеристики, насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

По своим физическим свойствам I близок к тетрагидрофурану (II), также используемому в качестве растворителя для литиевых источников тока. Диэлектрические константы I и II равны 6,2 и 7,6 соответственно, вязкости их практически совпадают (0,47 и 0,46 сП). Донорные числа, характеризующие сольватирующую способность растворителя по отношению к катионам щелочных металлов, также близки для I и II (18 и 20 соответственно [5]). Весьма близки предельные эквивалентные электропроводности катионов лития в I и II (36,6 и 35,7 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot экв^{-1}$ соответственно [6]). Сходство этих характеристик позволяет предположить, что должны быть близки и сольватирующие способности I и II по отношению к катионам лития. Однако в настоящее время в литературе нет единого мнения по этому вопросу, и рядом авторов высказывались противоречивые мнения, например в работах [1] и [7].

Цель данной работы – определение стандартного химического потенциала катионов лития в I относительно других, ранее изученных растворителей, с помощью разработанного одним из авторов метода, основанного на измерении времен спин-решеточной релаксации ядер катионов лития-7 в смешанных растворителях [8].

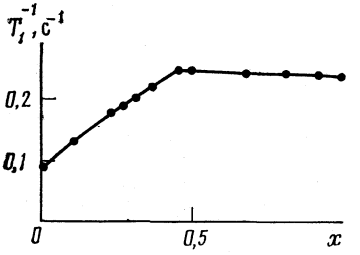
Предварительные исследования показали, что наиболее удобным растворителем сравнения в данном случае является ацетонитрил (III), поэтому он был выбран в качестве второго компонента смешанного растворителя. В качестве литиевой соли был выбран перхлорат лития, так как в его растворах в большинстве растворителей наблюдается наиболее слабая концентрационная зависимость времени релаксации, что облегчает и делает более точной экстраполяцию к бесконечному разведению.

Экспериментальная часть. Соединение I получали каталитическим гидрированием сильвана и очищали от воды и пероксидов. Чистота 1–99,8%. Очистка III и перхлората лития описаны ранее [8]. Использованные в дополнительных экспериментах тетрафторборат и гексафторарсенат лития содержали основное вещество в количествах 99,9 и 99,6%. Содержание воды в растворах не превышало 0,01%. Образцы готовили в сухом боксе по весу. Очистка 1,3-диоксолана описана в [9]. Измерения времен спин-решеточной релаксации (T_1) ядер лития-7 проводили на частоте 6,35 МГц на нестандартном спин-релаксометре методом адиабатического быстрого прохождения через резонанс; методика измерений аналогична использованной ранее [8, 9]. Все измерения проводились при температуре 298 К.

Обсуждение результатов. На рисунке представлен график зависимости скорости спин-решеточной релаксации ($1/T_1$) ядер лития-7 от состава смешанного растворителя I–III в растворах перхлората лития; концентрация соли поддерживалась постоянной и равной 2,6 моля на 55,5 молей смешанного растворителя. Как видно из рисунка, график зависимости $1/T_1$ от x (мол. доли I в смеси I–III) проходит через слабо выраженный максимум, точнее, излом, при значении x, приближающемся к 0,5. Согласно развитой теории [8], это свидетельствует об отсутствии предпочтительной сольватации катионов лития каким-либо из компонентов смешанного растворителя. Используя развитую теорию и принимая значения координационного числа сольватации катионов лития в обоих растворителях равными четырем, получаем стандартную энергию Гиббса переноса катионов лития из I

в III равной 1 кДж/моль; неточность составляет ±1 кДж/моль. Таким образом, сольватирующая способность I практически совпадает с ацетонитрилом. Ранее были определены стандартные энергии Гиббса переноса катионов лития из III в другие растворители с помощью такого же метода [8]. Из этих данных известно, что стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из III во II равна −6,3 кДж/моль. Сравнение этого значения с полученным в настоящей работе свидетельствует о более сильной сольватирующей способности II по сравнению с I.

Для подтверждения этого вывода нами измерены времена релаксации T_1 ядер лития-7 в растворах тетрафторбората и гексафторарсената лития в смешанных растворителях I – II и I – 1,3-диоксолан. В обоих смешанных растворителях концентрация соли составляла 1 М. Графики зависимости T_1^{-1} от x проходят через максимум, лежащий вблизи значения x, близкого к 0,2 или 0,3, за исключением системы гексафторарсенат лития – I – II, где максимум не наблюдался. В изученных системах трудно проводить экстраполяцию к бесконечному разведению соли вследствие сильной концентрационной зависимости T_1, однако полученные максимумы качественно подтверждают сделанный выше вывод о более слабой сольватирующей способности I по отношению к катионам лития.



Зависимость скорости релаксации ядер лития-7 от мольной доли 2-метилтетрагидрофурана на смешанного растворителя 2-метилтетрагидрофуран – ацетонитрил

Полученное нами значение стандартной энергии Гиббса переноса катионов лития из III в I дополняет полученный ранее набор относительных стандартных химических потенциалов катионов лития в различных растворителях [8, 9] и позволяет решить спор относительно сравнительной сольватирующей способности I. В работе [1] был сделан качественный вывод о приблизительно равной сольватирующей способности I и II относительно катионов лития; этот вывод был получен косвенным методом на основании сравнения изменений химических сдвигов отдельных линий спектров ЯМР-^{13}C под влиянием растворенной соли. Однако при этом авторы [1] не пытались разделить влияние катионов и анионов и не учитывали другие возможные источники влияния на сдвиги мультиплетов спектров ^{13}C.

Наши результаты не находятся в резком противоречии с выводами работы [1], так как разность стандартных химических потенциалов катионов лития в I и II сравнительно невелика. Однако наше значение противоречит выводам работы [7] о более сильной сольватирующей способности I по сравнению с II; необходимо отметить, что этот вывод, сделанный в работе [7], не вытекает из каких-либо экспериментальных доказательств, а сделан лишь предположительно, на основании общих соображений об индуктивном эффекте метильной группы, который может привести к увеличению электронной плотности на атоме О. Мы полагаем, что в данном случае решающую роль играет не индуктивный эффект метильной группы, а более сильный эффект стерических затруднений, создаваемых этой метильной группой при образовании сольватного комплекса катионов лития. Очевидно, главную роль играет не столько увеличение молярного объема при переходе от II к I (134,8 и 169,6 Å^3 соответственно), а близость метильной группы к координирующему атому О, препятствующая более тесному сближению атома О и катиона лития при образовании координационной сферы катиона.

К полученному нами результату можно добавить, что более слабая сольватирующая способность I по сравнению с II подтверждается снижением растворимости солей лития (тетрафторбората и гексафторарсената) приблизительно в 1,5 раза при переходе от II к I [10].

Полученный нами результат позволяет объяснить более сильную ассоциацию солей лития в I по сравнению с II и выступает в качестве одного из факторов, обусловливающих существенное снижение электропроводности соответствующих растворов. Полученное значение относительного стандартного химического потенциала катионов лития в I позволяет рассчитать состав сольватных комплексов катионов лития в смешанных растворителях на основе I по методике, описанной в [11].

Список литературы

1. *Abraham K. M., Pasquariello D. M., Martin E. J.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 4. P. 662.
2. *Abraham K. M., Pasquariello D. M., Schwarz D. A.* // J. Power Sources. 1989. V. 26. № 1/2. P. 247.
3. *Geronov Y., Zlatilova P., Puresheva B. et al.* // Ibid. 1989. V. 26. P. 585.
4. *Yoshimatsu J., Hirai T., Yamaki J.* // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 10. P. 2422.
5. *Gutmann V.* // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225.
6. *Goldman V.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 1461.
7. *Tobishima S., Okada T.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 12. P. 1715.
8. *Мишустин А. И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 191.
9. *Мишустин А. И., Плахотник В. Н., Товмаш Н. Ф.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 875.
10. *Плахотник В. Н., Товмаш Н. Ф., Ковтун Ю. В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 6. С. 1426.
11. *Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 404.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
18.VI.1990

УДК 541.183.5:541.128

© 1991 г.

Май И. И., Абуляисова Л. К., Джумакаев К. Х.

СТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АНИОНИТА АВ-17-8

На основании ИК-спектров и квантово-химических расчетов предложены структуры гидратированных активных центров анионита АВ-17-8 в ОН-форме. Рассчитаны геометрические параметры этих структур и получены наиболее вероятные числа гидратации анионита.

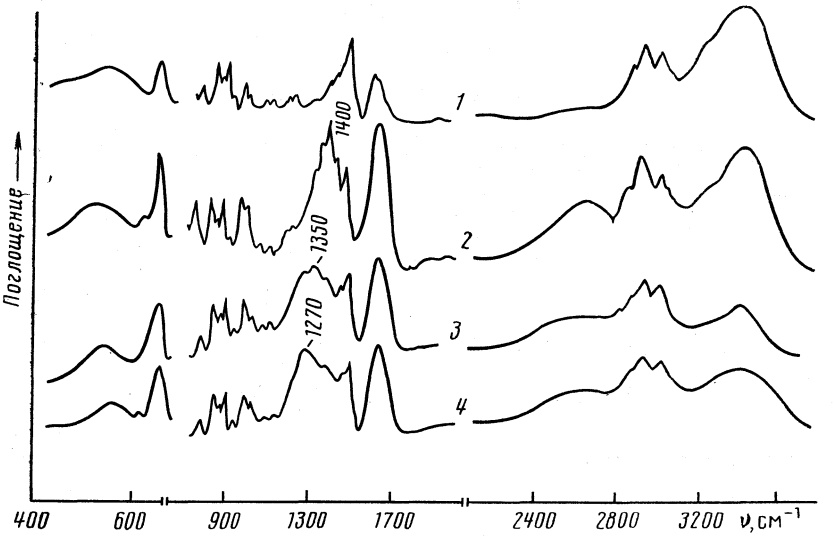
Иониты широко используются в качестве адсорбентов и катализаторов как правило в полярной, чаще водной среде. Решающую роль в выяснении свойств ионитов играет исследование гидратации. Ранее установлены числа гидратации ряда ионитов [1]. Однако строение гидратной оболочки ионообменных смол недостаточно исследовано.

Настоящая работа посвящена изучению структуры гидратированных активных центров анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Методика ИК-спектроскопического исследования приведена в [2]. ИК-спектры анионита получены после обработки его водой при различных температурах (20–60° С) и с разной степенью влажности. Ранее [3] проведен квантово-химический расчет методом МПДП с полной оптимизацией геометрии тетраметиламмония как модели фиксированного иона анионита.

На рисунке приведены ИК-спектры анионита АВ-17-8 в Cl- и в ОН-формах, высушенного различным образом. В спектре *1* в области 1200–1400 $см^{-1}$ находятся очень слабые полосы поглощения, обусловленные плоскостными деформационными колебаниями бензольных колец и симметричными деформационными колебаниями метиленовых и метильных групп скелета смолы [4, 5]. Более интенсивны полосы поглощения в диапазоне 1400–1500 $см^{-1}$, относящиеся к асимметричным деформационным колебаниям метиленовых и метильных групп и к валентным скелетным колебаниям бензольных колец полимерной матрицы ионита. Интенсивность максимума полосы поглощения, характеризующей деформационные колебания молекул воды (1600–1700 $см^{-1}$), значительно ниже максимума полосы поглощения валентных колебаний воды (3300–3600 $см^{-1}$).

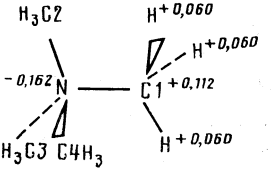
В спектрах анионита в ОН-форме область 1200–1400 $см^{-1}$ занята сильными полосами поглощения, имеющими сложную структуру, вид которых зависит от



ИК-спектры поглощения анионита АВ-17-8 в Cl-(*1*) и в OH-формах (*2–4*); *2* – влажный образец, *3* и *4* – высушенный над P_2O_5 в течение 1 и 5 сут соответственно

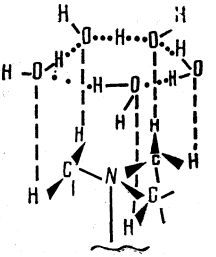
степени влажности ионита. Кроме того, наблюдается непрерывное поглощение в области 2400–2800 $см^{-1}$. При этом изменяется также соотношение интенсивностей максимумов полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям воды. Все это свидетельствует о том, что полосы в областях 1200–1400 $см^{-1}$ и 2400–2500 $см^{-1}$ обусловлены колебаниями комплексов иона OH^- с молекулами воды. Во влажных анионитах наблюдается широкая полоса с максимумом при ~1400 $см^{-1}$ и сильное непрерывное поглощение с максимумом при ~2650 $см^{-1}$. В воздушно-сухих ионитах появляются полосы с максимумами около 1350 и 1270 $см^{-1}$. В высушенных анионитах превалирует полоса у 1270 $см^{-1}$.

В работе [6] показано, что непрерывное поглощение в области 1200–1300 $см^{-1}$ характеризует валентное колебание центрального протона в фрагментах $(H_2O \ldots \ldots H \ldots OH_2)^+$ или $(HO \ldots H \ldots OH)^-$. Полосы непрерывного поглощения в этой области с четкими и довольно дискретными максимумами при 1270, 1350 и ~1400 $см^{-1}$ позволяют предположить, что гидратная оболочка локально взаимодействует с активным центром смолы. Группировки $H_7O_4^-$, $H_9O_5^-$ и $H_{11}O_6^-$ [7], состоящие из 3–5 молекул воды и иона OH^-, видимо, окружают фиксированный катион в виде колец [2], которые стабилизируются за счет слабых водородных связей, образующихся между атомами кислорода цикла и атомами водорода CH_3-групп четвертичного аммония. Указанные водородные связи между гидроксил-гидратным комплексом и метильными группами фиксированного катиона в спектрах не наблюдаются. Однако из молекулярной диаграммы [3] видно, что атомы водорода метильных групп тетраметиламмония несут на себе значительный положительный заряд, т. е. большая часть положительного заряда находится не на N, а «размазывается» по близлежащим атомам:



Таким же образом атомы кислорода гидроксил-гидратного цикла несут на себе отрицательные заряды, которые передаются по водородным мостикам [2]. Поэтому можно предположить, что гидроксил-гидратные кольца, составляющие первую гидратную

оболочку анионита, не «плавают» по поверхности, а «привязаны» к фиксированным катионам слабыми водородными связями вида



Следовательно, непрерывное поглощение в области 1200–1450 $см^{-1}$ характеризует колебание протона внутри фрагмента $(HO \ldots H \ldots OH)^-$, а частота его максимума зависит, видимо, от числа звеньев кольца. Наиболее низкой частоте соответствует меньшее количество молекул воды в цикле. Поглощение в диапазоне 2500–2700 $см^{-1}$ отвечает валентным колебаниям ОН-групп молекул воды, непосредственно примыкающих к этому фрагменту [7]. На основании квантово-химических расчетов получены расстояния между несвязанными атомами, периметры многоугольников (P) и диаметры окружностей (D), описанных около шести атомов водорода в катионе – $N^+(CH_3)_3$ (P=13,01 Å, D=4,37 Å) и около атомов кислорода в гидроксил-гидратных анионах:

n_0	6	5	4
P, Å	15,30	12,60	10,00
D, Å	5,06	4,28	3,52

Видно, что наиболее близко анионы могут подойти к катионам в случае циклов, состоящих из четырех молекул воды и иона OH^-. Число гидратации, как можно видеть из приведенных результатов, первой гидратной оболочки для анионита в среднем составляет 3–5, что согласуется с данными [1], полученными методом ЯМР.

Список литературы

1. *Манк В. В., Гребенюк В. Д., Куриленко О. Д.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1115.
2. *Джумакаев К. Х., Май И. И., Джумадуллаева С. А., Аяпбергенов К. А.* Деп. в ВИНИТИ 23.05.88, № 4134-В88. 12 с.
3. *Джумакаев К. Х., Абуляисова Л. К., Финаева М. Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2526.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
5. *Семушин А. М., Яковлев В. А., Иванова Е. В.* Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980.
6. *Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 4. С. 435.
7. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование электролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 310 с.

Академия наук КазССР
Институт органического синтеза и углехимии
Караганда

Поступила в редакцию
3.VII.1990

УДК 543.226 : 541.8–161.6 : 535.379

© 1991 г.

Лотник С. В., Казаков В. П., Калинина В. М.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ H_2SO_4 НА СОСТАВ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Методами ДТА и низкотемпературной хемилюминесценции изучены фазовые переходы в 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 М водных растворах H_2SO_4 при изменении их температуры. Установлено, что при кристаллизации переохлажденных 0,1–0,5 М растворов H_2SO_4, осуществляемой двумя разными способами, образующаяся твердая фаза имеет неодинаковый состав: при охлаждении раствора ниже 195 К образуется одна эвтектика $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед, а при нагревании выше 165 К стеклообразного образца, полученного быстрым охлаждением раствора до 77 К, образуются две эвтектики $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед и $H_2SO_4 \cdot 6{,}5H_2O$+лед.

Известно, что некоторые жидкости очень трудно или практически невозможно перевести путем охлаждения в аморфное состояние, другие – склонны к переохлаждению и последующему стеклованию [1]. Существуют также жидкости и растворы, занимающие в этом отношении промежуточное положение – они либо кристаллизуются, либо образуют стекла в зависимости от скорости охлаждения, диапазон изменения которой сравнительно узок (0,01–10 К/с) и легко достижим. Такие растворы можно получить в кристаллическом состоянии двумя способами. В первом случае кристаллизация осуществляется в процессе медленного охлаждения раствора. Второй способ включает получение «стекла» при быстром охлаждении раствора и последующую кристаллизацию переохлажденной жидкости в процессе нагревания образца выше температуры стеклования.

В данной работе показано, что в случае 0,1–0,5 М водных растворов H_2SO_4 состав кристаллической фазы замороженных образцов зависит от способа ее получения.

Фазовые превращения, происходящие при изменении температуры водных растворов H_2SO_4, изучены методами ДТА и хемилюминесценции (ХЛ). Возможность использования низкотемпературной ХЛ для изучения кинетики фазовых переходов I рода основана на высокой чувствительности некоторых ХЛ-реакций к изменению локальной концентрации реагентов при таких переходах, а также на имеющем место проявлении каталитической активности свежеобразованной поверхности кристаллической фазы в отношении ряда ХЛ-процессов [2]. Нами использована ХЛ-реакция окисления урана(IV) дифторидом ксенона, для которой катализ ювенильной поверхностью кристаллогидратов H_2SO_4 проявляется наиболее ярко [3].

Обнаруживается хорошая корреляция температурных зависимостей интенсивности ХЛ, регистрируемой при нагревании замороженных (10 К/с) до 77 К растворов H_2SO_4, содержащих U(IV) и XeF_2 и синхронно полученных для тех же самых образцов кривых ДТА (рис. 1). В сильно разбавленных (0,01 М) замороженных растворах H_2SO_4 присутствует только одна твердая фаза – лед. Однако появление свечения при нагревании образца, начиная с 225 К, свидетельствует о том, что молекулярная подвижность в межкристаллитных областях, в которых концентрируются реагенты при замерзании раствора, достаточна для протекания реакции $U(SO_4)_2$ с XeF_2 – кривая *1* на рис. 1.

Слабый экзотермический процесс, свидетельствующий о кристаллизации переохлажденной жидкости, регистрируется в 0,05 М H_2SO_4 в интервале 165–195 К, в этом же температурном диапазоне наблюдается и пик ХЛ – рис. 1, кривые *2′* и *2* соответственно. Судя по единственному (в области низких температур) эндотермическому процессу, начинающемуся при 200 К, в 0,05 М растворе H_2SO_4, наряду со льдом образуется эвтектика $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед, температура плавления которой равна 200 К. При увеличении концентрации кислоты в растворах происходит не только усиление тепловых эффектов во время фазовых переходов, но и изменение характера последних. Согласно данным ДТА при кристаллизации стеклообразных областей в процессе нагревания замороженных 0,1–0,5 М растворов H_2SO_4 образуется уже не одна, а две эвтектики: $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед и $H_2SO_4 \cdot 6{,}5H_2O$+лед ($T_{пл}$=211 К), причем доля последней возрастает с увеличением концентрации H_2SO_4 в образце. Двум максимумам на кривых ДТА соответствуют два пика или максимум и перегиб на кривых температурных зависимостей интенсивности ХЛ – рис. 1.

Прослеживается прямая связь между появлением в образце свежеобразованной поверхности кристаллогидратов H_2SO_4 и началом регистрации ХЛ. Ранее было пока-

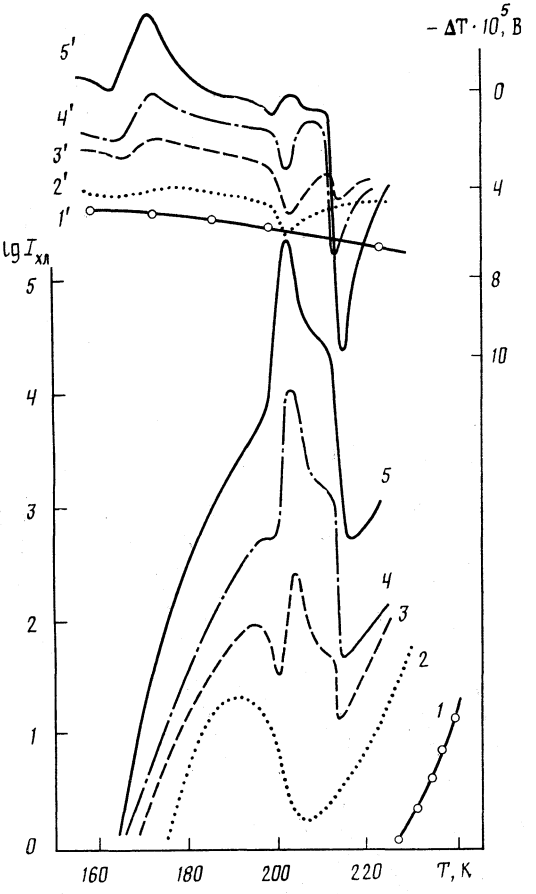


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей реакцию окисления урана(IV) дифторидом ксенона при нагревании от 77 К быстрозамороженных растворов, концентрация H_2SO_4 в которых равна 0,01 (*1*), 0,05 (*2*), 0,1 (*3*), 0,2 (*4*), 0,5 М (*5*), и синхронно полученные для соответствующих образцов кривые ДТА (*1'–5'*); $[U(SO_4)_2]_0=1\cdot10^{-3}$ М $[XeF_2]_0=2\cdot10^{-3}$ М

зано, что рассматриваемая ХЛ-реакция в гомогенных условиях (жидкие растворы 5 М H_2SO_4) протекает с достаточной для регистрации скоростью лишь при температурах выше 195–200 К [3], поэтому увеличение яркости свечения при нагревании образца мы связываем с ростом числа активных центров на увеличивающейся поверхности кристаллической фазы. Повышение температуры и происходящее при кристаллизации раствора концентрирование реагентов вносят существенно меньший вклад в ускорение реакции по сравнению с каталитическим процессом окисления урана(IV) дифторидом ксенона из ювенильной поверхности кристаллогидратов серной кислоты.

Максимумы, присутствующие на кривых температурных зависимостей интенсивности ХЛ до 0,05 и 0,1 М H_2SO_4 перегибы для 0,2 и 0,5 М H_2SO_4, обусловлены тем, что после завершения кристаллизации и в процессе плавления эвтектики $H_2SO_4\cdot4H_2O$+лед скорость реакции уменьшается из-за сокращения числа каталитически активных центров. Чем выше концентрация кислоты в исходном растворе, тем больше в образце в области 165–210 К еще одной кристаллической фазы $H_2SO_4\cdot6{,}5H_2O$, также обладающей каталитической активностью, поэтому максимум ХЛ и вырождается в перегиб. Второй максимум ХЛ при 200 К обусловлен экзотермическим фазовым переходом – кристаллизацией эвтектики $H_2SO_4\cdot6{,}5H_2O$+лед из расплавившейся эвтектики лед+$H_2SO_4\cdot4H_2O$. Этот процесс существенно более заметным

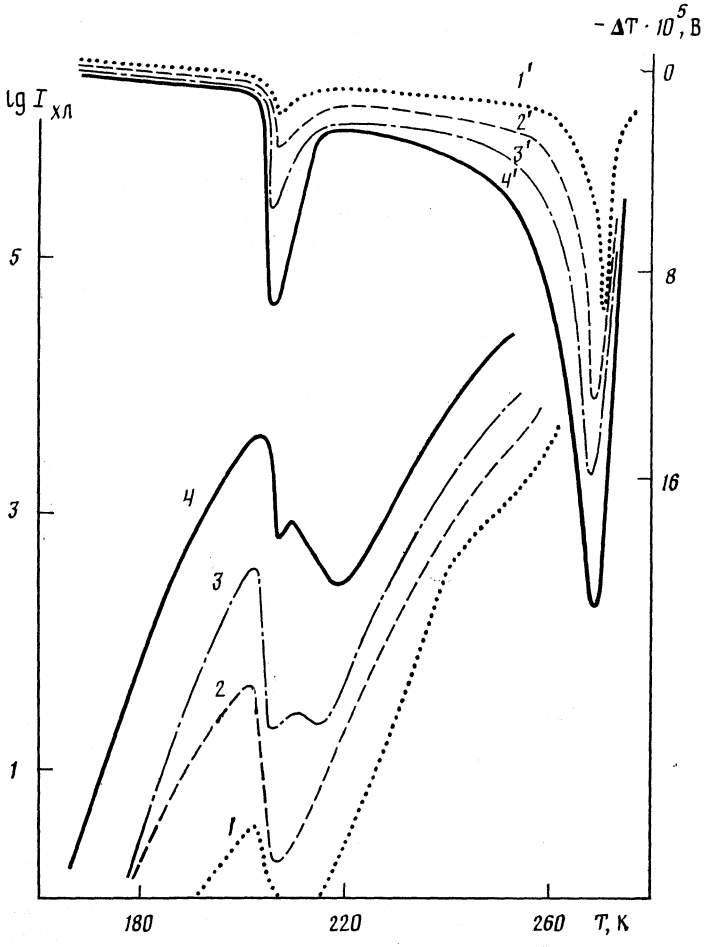


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей реакцию окисления сульфатных комплексов урана(IV) дифторидом ксенона при нагревании от 120 К медленно (0,02–0,1 К/с) замороженных образцов, концентрация H_2SO_4 в которых равна 0,05 (*1*), 0,1 (*2*), 0,2 (*3*), 0,5 М (*4*), и синхронно полученные кривые ДТА (*1′–4′*); $[U(SO_4)_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $[XeF_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ М

образом сказывается на изменении интенсивности ХЛ, нежели формы кривой ДТА.

Спад яркости свечения после достижения максимального значения связан с завершением кристаллизации, носящей взрывной характер, и уменьшением температуры микрообластей, в которых взаимодействуют реагенты – при кристаллизации происходит их локальный перегрев относительно термостата с последующим выравниванием температур блока нагревательного устройства, матрицы льда и гидрата серной кислоты. Резкое уменьшение скорости реакции при 211 К обусловлено плавлением эвтектики $H_2SO_4 \cdot 6{,}5H_2O$+лед.

В случае медленного охлаждения (0,02–0,1 К/с) растворов 0,05–0,5 М H_2SO_4 при температуре ниже 273 К происходит образование льда и соответствующее увеличение концентрации серной кислоты в межкристаллитных областях, однако кристаллизации этих жидких микрообластей при 211 К не происходит. Согласно данным ДТА и ХЛ-измерений, процесс кристаллизации фазы, обогащенной H_2SO_4, и одновременное увеличение интенсивности ХЛ начинаются при 195 К. То, что при этом образуется только одна эвтектика $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед, следует из данных, полученных при нагревании от 120 К медленно замороженных растворов, содержащих U(IV) и XeF_2 –

рис. 2. Наблюдается единственный эндотермический фазовый переход при 200 К – плавление эвтектики $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$+лед.

Наличие слабо выраженных максимумов на температурной зависимости интенсивности ХЛ (рис. 2) в области 210 К для 0,2 и 0,5 М растворов H_2SO_4 мы связываем с присутствием в образцах очень незначительного количества $H_2SO_4 \cdot 6{,}5H_2O$, не обнаруживаемого методом ДТА, не регистрируемого ХЛ-способом в силу его высокой чувствительности.

Таким образом, в зависимости от скорости и направления изменения температуры (охлаждение или нагревание) переохлажденных растворов H_2SO_4 в процессе их кристаллизации образуется либо одна, либо две эвтектики.

Мы полагаем, что наблюдаемый эффект обусловлен неодинаковым соотношением скоростей изменения вязкости раствора H_2SO_4 и кристаллизации льда при разных режимах охлаждения. При медленном замораживании концентрация H_2SO_4 в переохлажденном до 195 К растворе оказывается большей, чем в стеклообразном образце, полученном погружением раствора в жидкий азот. Обнаруженный эффект может влиять на характер процессов криокристаллизации, используемых в криохимических технологиях [4].

Список литературы

1. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
2. *Лотник С. В., Казаков В. П.* Низкотемпературная хемилюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
3. *Лотник С. В., Калинина В. М., Казаков В. П., Толстиков Г. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 4. С. 918.
4. *Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можаев А. П.* Основы криохимической технологии. М.: Высш. шк., 1987. 144 с.

Академия наук СССР
Уральское отделение
Башкирский научный центр
Институт химии
Уфа

Поступила в редакцию
3.VII.1990

УДК 539.219.3 : 546.11 : 539.21

© 1991 г.

Латышев В. В., Гурьянов В. Г., Аслиддинова М. Ю., Чолозян И. И., Миронова Г. И.

ВОДОРОДОСТИМУЛИРОВАННОЕ ПРОНИКНОВЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ ИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

С помощью ячейки двойной диффузионной фильтрации выявлены источники загрязнения диффузионно очищенного водорода. Установлено, что при одновременном проникновении водорода скорость диффузии примесных компонент (C, N, O) через мембраны из палладиевых сплавов может значительно увеличиваться.

В работах [1, 2] было установлено, что водород может существенно стимулировать диффузионные процессы примесей в металлах в тех случаях, когда, например, примесные атомы внедряются в металл одновременно с водородом. Однако условия экспериментов, в которых наблюдались эффекты аномально быстрого проникновения примесей в объем металла, были далеки от равновесия [1–3].

Поэтому представляет интерес изучение влияния водорода на подвижность примесей в относительно «мягких» термодинамических условиях, в частности при насыщении металла из газовой фазы. Эта задача имеет также важное практическое значение, например для оптимизации технологии получения водорода сверхвысокой чистоты (содержание примесей в водороде менее 10^{-7}–10^{-8} объемных долей). Водород такой степени чистоты может быть получен диффузией через непористые металлические мембраны из сплавов палладия [4].

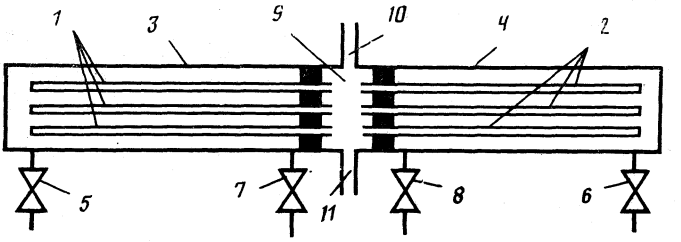


Рис. 1. Ячейка двойной диффузионной фильтрации: *1, 2* – капиллярные фильтрующие элементы из сплава В-1; *3, 4* – соответственно первая и вторая диффузионные ячейки; *5, 6, 7, 8* – вентили, регулирующие подачу и сброс водорода, а также вакуумирование фильтров; *9* – аналитический объем; *10* – коммуникации масс-спектрометра; *11* – коммуникации мано-вакуумметра

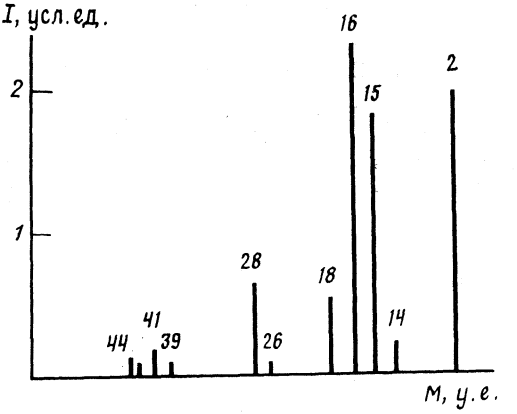


Рис. 2. Характерный спектр примесных газов в аналитическом объеме после фильтрации водорода при 500° С: *M* – молекулярная масса, *I* – величина сигнала

Для решения поставленной задачи использовали ячейку двойной диффузионной фильтрации, позволяющую накапливать и концентрировать примеси в межмембранном объеме (рис. 1). В качестве мембран применяли капиллярные фильтрующие элементы диаметром 1,2/1,0 мм из сплава В-1 с общей рабочей площадью ~70 $см^2$. Давление и состав примесей контролировали термопарным манометрическим преобразователем и масс-спектрометром с безмасляной откачкой.

Первоначально изучали поток газоотделения со стенок аналитического объема после его тщательной промывки и тренировки. Оказалось, что за время эксперимента (~10^4 с) в аналитический объем натекает не более 10^{-8} $см^3$ примеси (н. у.). За это же время через аналитический объем прокачивается более 10^5 $см^3$ водорода (н. у.). Таким образом, доля примесей, обусловленных газоотделением, не превышает 10^{-13} и может не учитываться при последующих измерениях, а ячейка двойной диффузионной фильтрации может быть использована для анализа высокочистого водорода и выявления причин поступления примесей.

Эксперименты по анализу диффузионно очищенного водорода показали, что при обычных условиях фильтрации (500° С, $p>0{,}1$ МПа; откачка на входе фильтра масляным насосом ВН-461 М) чистота водорода не превышает 99,9998% даже после достаточно длительной тренировки фильтра и коммуникаций, что значительно ниже оценочных (теоретических) значений. Характерный спектр примесных газов для этого случая приведен на рис. 2. Видно, что основную часть накопившихся в аналитическом объеме примесей составляют вещества с массовыми числами 15 и 16, которые идентифицированы как CH_4 и CH_3. При этом сигналы H_2O и N_2 соответствовали фоновым значениям.

Для выяснения механизма поступления примесей были поставлены следующие эксперименты. Во-первых, через аналитический объем пропускалось заданное коли-

чество диффузионно очищенного водорода 10, 20, 100 дм^3 и соответственно измерялось количество накопившихся примесей. Оказалось, что оно составляет соответственно 10^{-5}, $2\cdot10^{-5}$, 10^{-4} дм^3 и во всех случаях пропорционально количеству продиффундировавшего водорода. При этом масс-спектр примесей практически не изменялся (рис. 2). При оптимизации режима фильтрации количество концентрируемых примесей удавалось значительно (на порядки) снизить, но тем не менее во всех случаях оно оставалось пропорциональным количеству водорода, пропущенному через диффузионную ячейку.

Во второй серии экспериментов аналитическая камера выдерживалась различное время под давлением водорода (0,3 МПа, до 2 ч). Однако это не приводило к появлению в ней указанных углеводородных примесных компонент. Таким образом, проведенные эксперименты указывали на возможность проникновения углерода через мембраны фильтрующего элемента.

В последующих испытаниях было установлено, что инертные газы (He, Ar, N_2 и др.), подаваемые на вход мембран при рабочих температурах и давлениях (0,3 МПа, 500° С), не проникают на ее выходную сторону (вплоть до возможных загрязняющих количеств на уровне 10^{-8}). Если же на вход мембран подавались углеводороды (C_3H_8, C_4H_{10} и др.; 0,3 МПа, 500° С), то на выходе регистрировался заметный поток водорода, но примесные углеводородные компоненты при этом не обнаруживались. И, напротив, добавки водорода (до 90%) в углеводородную смесь приводили к резкому (на два порядка) увеличению углеводородных примесей на выходной стороне мембраны.

Аналогичные эксперименты при различных термодинамических условиях работы мембран были проведены и на других смесях (O_2—H_2, N_2—H_2 и т. д.). Во всех случаях масс-спектр примесных атмосфер аналитического объема показывал наличие соответствующих пиков примеси, т. е. наблюдался эффект стимуляции диффузии примеси водородом, проникающим через мембрану.

Весьма характерными являются эксперименты по фильтрации водорода из смеси с кислородом (1—10% O_2). Оказалось, в частности, что чистота водорода при температуре фильтрации 500° С и давлении 0,1—0,4 МПа составляет 99,9997—99,9999%. В фильтре обнаруживается большое количество воды. Причем с ростом давления исходной смеси количество воды в фильтрате увеличивается, а количество углеводородных примесей снижается. Вероятно, часть углеродных атомов на входной стороне мембраны связывается с кислородом и выводится из процесса массопереноса через мембрану.

В целом же количество примесных компонент, диффундирующих совместно с водородом, изменялось более чем на два порядка и существенно зависело от давления, концентраций исходной смеси, температуры и предыстории фильтрующих элементов. Проведенные испытания позволили найти режимы фильтрации, оптимальные для изучения высокочистого водорода. Содержание примеси в фильтрате удалось снизить до $\sim10^{-8}$ объемных долей.

Таким образом, при одновременном проникновении водорода скорость проникновения примесных компонент (C, N, O) через мембраны из палладиевых сплавов может значительно увеличиваться. Тем не менее удается подобрать режимы фильтрации, позволяющие получать водород с содержанием примесей не более 10^{-7}—10^{-8} объемных долей.

Список литературы

1. *Гуревич М. Е., Красюк А. Д., Лариков Л. Н.* // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 6. С. 94.
2. *Захаров А. П., Шарапов В. М., Городецкий А. Е.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 6. С. 1388.
3. *Буравлев Ю. М., Милославский А. Т., Троцан А. Н.* // III Всесоюз. семинар «Диагностика поверхности ионными пучками». Донецк, 1988. С. 234—235.
4. *Латышев В. В.* // Атомная энергия. 1990. Т. 68. С. 38.

Донецкий государственный медицинский институт им. М. Горького

Поступила в редакцию 3.VIII.1990

УДК 541.6 : 536.71

© 1991 г.

Гребенников С. Ф., Брайнин Л. Б., Грачева Н. Н., Мурзинов А. В.

ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА ПЛЕНКАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА

Рассмотрена взаимосвязь изменений энтальпии, объема и линейных размеров системы желатин – вода и кластерообразования молекул воды вдоль изотермы сорбции. Выделены два преимущественных механизма сорбции до и выше точки перегиба изотермы, когда желатин находится в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. В целом изотерма описана теоретико-вероятностным термическим уравнением сорбции.

Желатин широко используется как пленкообразующий полимер, обычно контактирующий при эксплуатации с водяным паром, водой и водными растворами. Количественный анализ взаимодействия желатина с водой проводят как с позиций физической адсорбции на инертной поверхности [1–3], что предполагает постоянство химического потенциала полимера $d\mu_2=0$, так и исходя из теории растворов [4, 5], т. е. изменения μ_2 в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема. В связи с этим в данной работе для выявления механизма сорбции одновременно с сорбционными измерениями проводили анализ кластерообразования молекул воды и изучение линейной и объемной деформации образцов желатина.

Желатиновые пленки толщиной 20–40 мкм формовали из 3, 7 и 20%-ных растворов желатина (образцы Ж3, Ж7, Ж20) на подложке из полиметилметакрилата. Студенение осуществляли при 288–290 К, сушку – при 293–298 К. Сшитые полимеры получали дублением 7%-ного раствора желатина солями хрома (ЖХ) и формальдегидом (2,5; 5 и 10 г на 1 кг желатина – Ж2, 5Ф; Ж5Ф; Ж10Ф). Методы измерения сорбции водяного пара, линейной и объемной дилатометрии приведены в [6].

Для количественной интерпретации результатов использовали теоретико-вероятностное термическое уравнение сорбции [6], из которого следуют выражения для расчета парциальной мольной энтальпии сорбата $\Delta\bar{H}_1$ и интегральной теплоты сорбции:

$$a=a_0 \exp\left[-(-\Delta\mu_1/E)^n+\alpha(T-T_0)\right], \quad (1)$$

$$\Delta\bar{H}_1=-E[\ln(a_0/a)]^{1/n}+\alpha TE[\ln(a_0/a)]^{1/n-1}, \quad (2)$$

$$q=Ea_0n^{-1}(1-\alpha T)\Gamma(1/n), \quad (3)$$

где a_1 и a_0 – величины сорбции при химическом потенциале сорбата $\Delta\mu_1=RT\ln h$ и $\Delta\mu_1=0$; E – характеристическая энергия сорбции; $h=p/p_0$, n – константа; $\alpha=(\partial \ln a/\partial T)_{\Delta\mu_1}$ – термический коэффициент сорбции; для системы желатин – вода $\alpha=-3\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$, $n=0{,}45$; T_0 – базовая температура, при которой определяли константы уравнения (1). Уравнение (1) не связано с каким-либо механизмом сорбции, поэтому для выявления последнего необходимы дополнительные данные, в качестве которых использовали линейную и объемную дилатометрию и функцию кластерообразования Зимма – Ландберга $\Psi=(G_{11}/\bar{V}_1+1)$ [7].

На рис. 1 приведены изотермы сорбции воды желатиновыми пленками. Они имеют S-образный вид, характерный для набухающих стеклообразных сетчатых полимеров [8], в образцах Ж3, Ж7, Ж20 узлами сетки могут быть водородные связи. Увеличение концентрации раствора несколько снижает гигроскопичность и соответственно интегральную теплоту сорбции (таблица). У коллагена предельная величина сорбции на уровне желатина, но начальный выпуклый участок изотермы расположен значительно выше, чем у желатиновых пленок, это ведет к росту характеристической энергии E и интегральной теплоты сорбции q. Сшивка цепей желатина солями хрома и формальдегидом снижают предельную величину сорбции a_0 из паровой фазы, но одновременно введение формальдегида несколько «разрыхляет» структуру желатиновой пленки, так как интегральная теплота сорбции возрастает. Роль структурирующих агентов проявляется при сорбции из жидкой фазы, их введение резко уменьшает величину набухания W (таблица), так как сшивка цепей снижает комбинаторную энтропию макромолекул.

Физико-химические диаграммы состав – свойство приведены на рис. 2, штриховкой показана область перегиба изотермы. На начальной выпуклой части изотермы интеграл кластерообразования Ψ – резко отрицательная величина, т. е. идет преимущественное взаимодействие сорбат – полимер с образованием прочных водородных связей, об этом свидетельствуют большие величины парциальной мольной энтальпии

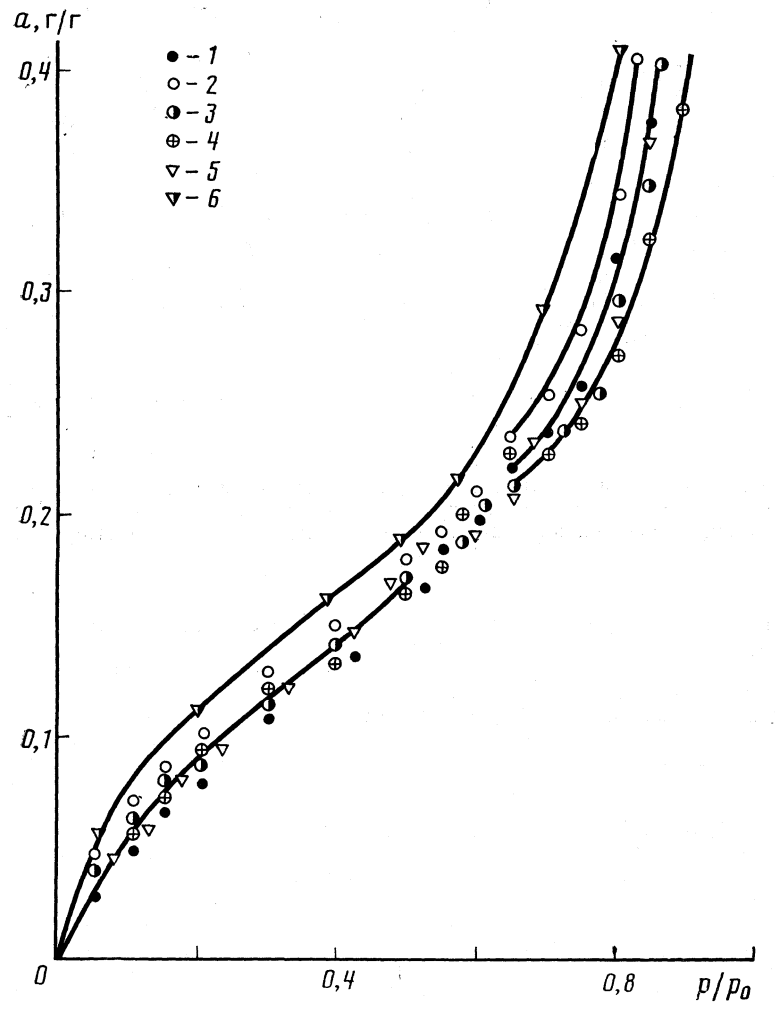


Рис. 1. Изотермы сорбции (298 К) воды пленками из желатина ЖХ (*1*); Ж2,5Ф (*2*); Ж5Ф (*3*); Ж10Ф (*4*); Ж7 (*5*) и коллагена (*6*)

сорбата $\Delta\overline{H}_1$. Молекулы воды или цепочки из двух молекул воды ($\Psi<0$) образовывают связи с соседними макромолекулами желатина, так как объем системы на данной стадии сорбции уменьшается (см. кривую *3*). Одновременно молекулы воды, вероятно, нарушают и межмолекулярные связи в желатине, так как с величины сорбции 0,02–0,05 г/г начинают развиваться эластические деформации (см. кривую *4*), до этого момента линейный размер системы изменяется мало и наблюдаются в основном обратимые упругие деформации.

В области перегиба изотермы заканчивается процесс насыщения молекулами воды «свободных» активных групп полимера, начинается расширение системы, которое предоставляет новые центры для сорбции молекул воды. Темп уменьшения $|\Delta\overline{H}_1|$ замедляется, однако, интеграл кластерообразования еще остается отрицательным, но нарушение связей между макромолекулами приводит к максимальной скорости развития высокоэластической деформации $(\partial(\Delta l/l_0)/\partial a)_T$ (см. кривую *4*).

Выше области перегиба изотермы сорбции молекулы воды получают возможность для кластерообразования $\Delta\overline{H}_1\to 0$, однако, Ψ остается все еще отрицательной величиной, так как увеличение объема системы разрывает физические связи между макромолекулами, создает новые центры для перераспределения молекул воды. По

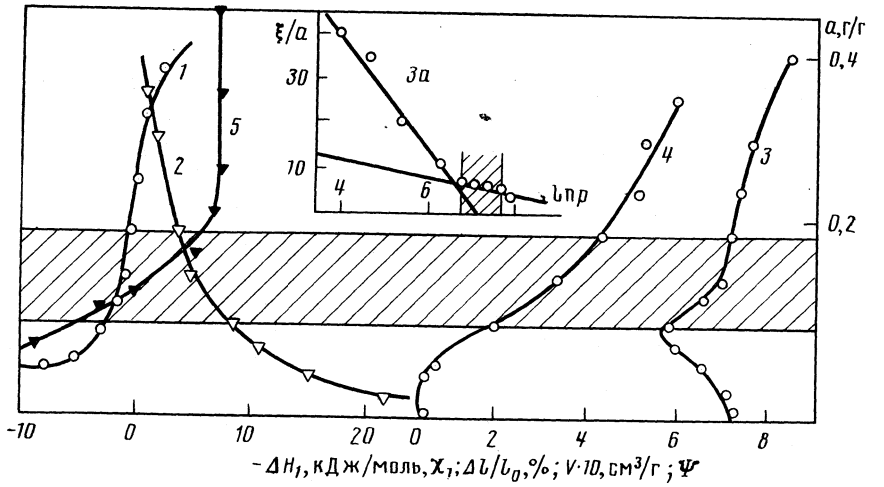


Рис. 2. Изменение вдоль изотермы сорбции интеграла кластерообразования (*1*); парциальной мольной энтальпии сорбата (*2*); объема системы (*3*); относительной линейной деформации (*4*); параметра Флори – Хаггинса (*5*); 3*a* – анаморфозы уравнения (4)

этой причине даже при величине сорбции 0,4 г/г общее число молекул [7] в кластере $N_c=\varphi_1\Psi+1$ (где φ_1 – объемная доля сорбата) равно всего 1,65. Однако уже при a=0,6 г/г образуются кластеры из пяти молекул воды и энтальпия сорбции снижается практически до энтальпии конденсации воды.

Сложная кривая объемной деформации (см. рис. 2, кривая *3*) характерна для стеклообразных полимеров [6] и подчиняется закономерностям термодинамической теории деформации сорбентов, основным уравнением которой является

$$\xi/a=(\Delta\mu_0+RT)\ln p/K\varphi_0, \qquad (4)$$

где $\xi=(V-V_2^0)/V_2^0$, V_2^0 – удельный объем полимера; $\Delta\mu_0$ – константа; p – равновесное давление; K – коэффициент всестороннего сжатия; φ_0 – предельная объемная величина сорбции. Анализ анаморфозы уравнения (4) показал, что в области перегиба образуется особая точка, соответствующая переходу полимера из стеклообразного в эластическое состояние. Уравнение (4) позволило рассчитать важнейшую константу полимера – коэффициент всестороннего сжатия, который для желатиновых пленок оказался равным 90–100 кПа.

Таким образом, изучение линейной и объемной деформации показало, что при сорбции воды желатин не остается инертной подложкой, а является активным компонентом раствора, изменяющим свои свойства в процессе сорбции, т. е. в целом этот процесс отвечает условию $d\mu_2\neq0$. Для начальной выпуклой части изотермы характерна локализованная сорбция воды на активных центрах желатина (большие

Равновесные характеристики сорбции воды пленками их желатина

Образец	a_0, %	E, Дж/моль	q, Дж/г	W, %
Ж7	70	720	130	1600
Ж20	66	520	90	
ЖХ	67	630	110	1100–1300
Ж2, 5Ф	70	820	150	540
Ж5Ф	66	820	143	380
Ж10Ф	63	820	136	240
Коллаген	68	950	170	500–800

Обозначения: W — величина набухания образцов в воде за 54 часа контакта, г воды/100 г полимера.

значения $-\Delta\overline{H}_1$), причем взаимодействия молекул сорбата друг с другом практически отсутствуют, так как $\Psi \ll 0$. Исходя из стехиометрической теории адсорбции, данный класс взаимодействий можно характеризовать как идеальную квазихимическую реакцию присоединения молекулы сорбата к центру с коэффициентами активности центров и сорбата, равными единице [9]. Отсюда следует уравнение Ленгмюра без допущений о сорбции на поверхности или в объеме, которое обычно удовлетворительно описывает начальную выпуклую часть изотермы. При этом константу уравнения Ленгмюра a_m можно трактовать как количество активных центров в свободном объеме полимера, так как a_m соответствует величинам сорбции, при которых объем системы примерно равен начальному объему (см. рис. 2, кривая *3*). Например, для образцов Ж7 и Ж20 имеем a_m=13,9 и 6,2 ммоль/г соответственно. Это удовлетворительно коррелирует с интегральными теплотами сорбции (см. таблицу).

При величинах сорбции выше точки перегиба изотермы система приближается к атермической ($\Delta\overline{H}_1 \to 0$), переходит в высокоэластическое состояние, резко возрастает комбинаториальная энтропия, появляется возможность для обмена мест молекулам воды ($\Psi > 0$), т. е. создаются условия, близкие к модели Флори – Хаггинса. Действительно, на этой части изотермы константа Флори – Хаггинса становится постоянной (см. рис. 2, кривая *5*).

Список литературы

1. *Sanjeevi R., Ramanathan N., Biswanathan V.* // J. Colloid and Polym. Sci. 1975. V. 253 № 1. P. 26.
2. *Sanjeevi R., Ramanathan N., Viswanathan V.* // J. Colloid and Interface Sci. 1978. V. 67. № 3. P. 374.
3. *Imamoto K., Fujii T.* // Photographic Binders. Japan 1976. P. 47.
4. *Taniora A., Jojima E. et al.* // J. Polym. Sci. (Polym. Physics Ed.). 1973. V. 11. № 8. P. 1489.
5. *Гамаюнов Н. И., Твардовский А. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 3011.
6. *Гребенников С. Ф., Перепелкин К. Е., Кынин А. Т.* Гигроскопические свойства химических волокон. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 85 с.
7. Вода в полимерах/Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. 555 с.
8. *Гребенников С. Ф., Кынин А. Т.* // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 10. С. 2299.
9. *Толмачев А. М.* // Успехи химии. 1981. № 5. С. 769.

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 3.XII.1990

УДК 541.128.36 : 677.042.71

© 1991 г.

Сафонов В. В.

МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ И НАУЧНЫЙ ПОДБОР СТАБИЛИЗАТОРОВ

Объяснен буферный механизм стабилизации различных окислителей. Предложен научный подбор стабилизаторов растворов окислителей.

В окислительных процессах, широко распространенных в разных отраслях народного хозяйства, например: при обесцвечивании и отбеливании природных и химических волокон, бумаги, сахарных сиропов, жиров, кожи и других – наиболее часто используются такие окислители, как пероксид водорода, гипохлорит и хлорит натрия. При этом в окислительные отбельные ванны для предотвращения слишком быстрого расхода отбеливателей добавляют стабилизаторы, причем, если проанализировать предлагаемые стабилизаторы, они весьма однотипны. Чаще всего это силикаты, органические и неорганические конденсированные фосфаты. Ранее было показано, что действие стабилизаторов сводилось к обрыву радикалов и связыванию

ионов металлов переменной валентности [1]. Некоторые исследователи помимо вышеуказанных причин обращали внимание на то, что используемые стабилизаторы, как правило, обладали существенной буферной емкостью. Однако объяснения этому не было дано [2]. При этом, как было показано, субстрат существенно не влияет на окислительные свойства системы [3].

В данной работе предложено объяснение буферного стабилизирующего воздействия стабилизаторов окислительных систем и выдвинуты пути научного подбора стабилизаторов.

Рассмотрим это на примере пероксида водорода. Как было показано ранее, первичной реакцией является взаимодействие молекулы H_2O_2 с ее ионизированной формой [1]

$$H_2O_2 + HO_2^- \longrightarrow [OH^\cdot + HO_2^\cdot + OH^-] \begin{cases} \xrightarrow{v_1} H_2O + O_2 + OH^- \\ \xrightarrow[+R]{v_2} 2R{=}O + H_2O + OH^- \end{cases}$$

С другой стороны, пероксид водорода – это соединение, как и другие отбеливатели-окислители, является слабым электролитом – кислотой или солью слабой кислоты

$$K = \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 1{,}25 \cdot 10^{-12}$$

При этом максимальное окислительное и отбеливающее действие наблюдается при $pH = pK$, т. е. для пероксида при $pH \approx 11{,}8$.

Таким образом, в окислительной системе возникает сопряжение слабо диссоциированной кислоты и ее аниона, т. е. возникает слабая буферная система H_2O_2–HO_2^-, когда соотношение $[HO_2^-]/[H_2O_2]$ максимально при $pH = pK$. При введении веществ, обладающих значительной буферной емкостью в соответствующем диапазоне pH, соотношение $[HO_2^-]/[H_2O_2]$ будет поддерживаться постоянным. С другой стороны, буферные системы образуются по той же схеме реакции соответствующей слабой кислоты, в данном случае кремневой, и ее сопряженного аниона с $pK_{H_2SiO_3} \approx 12$.

Аналогичные рассуждения можно привести и для других окислителей, например, для гипохлорита NaClO ($pK_{HClO} = 7{,}53$) и для хлорита $NaClO_2$ ($pK_{HClO_2} \approx 6$). Для хлорита натрия добавляют уксусную кислоту как ацетатный буфер в слабокислой среде.

Таким образом, при подборе стабилизаторов окислителей необходимо использовать вещества, обладающие буферной емкостью при $pH = pK$; так, для пероксида водорода – в щелочной, для гипохлорита – в нейтральной, для хлорита – в слабокислой среде. При этом, конечно, желательно, чтобы эти вещества обладали комплексообразующими и радикально-акцепторными свойствами.

Список литературы

1. *Сафонов В. В., Архипов А. В., Богданов Г. А.* // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 1982. № 6. С. 54.
2. *Сафонов В. В.* // Там же. 1989. № 3. С. 62.
3. *Сафонов В. В.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МТИ, 1974.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
25.VII.1990

УДК 541.11+541.8
© 1991 г.

Костюк Б. Г.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ИОДАТОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ВОДЕ ПРИ 298,15 К

На прецизионном калориметре с адиабатической оболочкой измерены энтальпии растворения $\Delta H_р$ иодатов натрия, калия, рубидия и цезия в воде при 298,15 К. Для $CsIO_3$ величина $\Delta H_р$ уточнена. По полученным данным рассчитаны энтальпии растворения этих солей при бесконечном разбавлении растворов.

Данная работа предпринята с целью уточнения и получения дополнительных данных по энтальпиям растворения иодатов натрия, калия, рубидия и цезия и является продолжением термохимических исследований водных растворов иодатов щелочных металлов, начатых в работе [1].

Энтальпия растворения $\Delta H_р$ иодата натрия была измерена в работах [2–5] (табл. 1), иодата калия – в работах [2, 6–11] (табл. 2), энтальпии растворения иодатов рубидия и цезия – в работе [5].

В справочнике [12] приведена величина энтальпии растворения $NaIO_3$ в воде при бесконечном разбавлении раствора, равная 20,292±0,250 кДж/моль. В справочнике [13] эта величина представлена равной 20,418 кДж/моль (без указания погрешности). В справочнике [12] величина энтальпии растворения KIO_3 при бесконечном разбавлении рекомендована равной 27,740±0,209 кДж/моль, в [13] эта величина приведена равной 27,656 кДж/моль (без указания погрешности).

Измерения энтальпий растворения $RbIO_3$ и $CsIO_3$ в воде в литературе известны только из одной работы [5]. Для $RbIO_3$ эта величина была измерена в трех опытах при m=0,022÷0,033 и оказалась равной 34,090±0,143 кДж/моль. В данной работе измерения проводились при концентрациях m=0,001÷0,003 в восьми опытах. Полученная величина оказалась равной 35,869±0,031 кДж/моль. В [13] приводится стандартная величина энтальпии растворения 35,98 кДж/моль (без указания погрешности).

Таблица 1

Энтальпия растворения $NaIO_3$ (кДж/моль) в воде при 298.15 К (m- молярность раствора, n – число опытов, * – данные авторов)

m	n	$\Delta H_р$	Ссылка	m	n	$\Delta H_р$	Ссылка
0,02–0,06	4	20,250±0,080	[2]	0,06	3	20,418±0,146	[4]
0,4	1	17,740	[3]	0,04	3	20,422±0,160	[5]
0,05	1	20,083	[3]	0,002–0,004	8	20,120±0,030	*
0	1	20,502	[3]				

Таблица 2

Энтальпия растворения KIO_3 (кДж/моль) в воде (* – данные авторов)

m	n	$\Delta H_р$	T, К	Ссылка
0,12	1	23,280	285	[6, 7]
0,11–0,13	3	27,690±0,200	292	[10]
0,11–0,22	4	27,530±0,400	289	[8]
0,006–0,013	5	27,740±0,080	298	[2]
→ 0	–	27,280±0,400	298	[9]
0,010–0,023	9	27,683±0,030	298	[11]
0,002–0,003	7	27,672±0,046	298	*

Таблица 3

Результаты измерений энтальпий растворения иодатов Na, K, Rb и Cs (данная работа)

q, мг	$m \cdot 10^3$	$R \cdot 10^{-1}$, Ом	$Q \cdot 10^{-1}$, Дж	$\Delta H_р$, кДж/моль	
				опыт	$m=0{,}002$
			$NaIO_3$		
84,58	2,8494	6,6604	8,6226	20,174	20,164
71,59	2,4117	5,6218	7,2930	20,160	20,155
93,99	3,1664	7,3571	9,5146	20,033	20,022
64,62	2,1769	5,0962	6,6201	20,274	20,272
61,22	2,0481	4,7078	6,2097	20,073	20,072 [a]
103,70	3,4935	8,1627	10,5459	20,125	20,111
82,28	2,7526	6,3608	8,3562	20,097	20,091 [a]
97,55	3,2645	7,5510	9,9018	20,087	20,074 [a]
			KIO_3		
85,20	2,6542	8,5684	11,0653	27,793	27,782
90,04	2,8050	8,9867	11,6007	27,572	27,558
77,82	2,4229	7,7434	10,0091	27,524	27,514
67,42	2,1003	6,7593	8,7492	27,771	27,770
65,36	2,0361	6,4942	8,4099	27,536	27,536
56,76	1,7673	5,6779	7,3624	27,773	27,778
59,50	1,8536	5,7312	7,4331	27,734	27,738
			$RbIO_3$		
48,31	1,2366	5,1222	6,6535	35,859	35,867
51,70	1,3238	5,4545	7,1060	35,787	35,794
53,19	1,3619	5,6251	7,2975	35,722	35,728
70,27	1,7986	7,5146	9,7162	36,001	36,003
89,47	2,2908	9,5638	12,3395	35,910	35,907
100,26	2,5667	10,7029	13,7977	35,835	35,829
100,56	2,5748	10,7747	13,8897	35,967	35,961
104,72	2,6813	11,3302	14,3302	35,869	35,862
			$CsIO_3$		
75,22	1,6292	7,6122	9,7132	39,747	39,750
72,76	1,5649	7,1774	9,4170	39,838	39,841 [a]
57,72	1,2414	5,6464	7,4284	39,614	39,620 [a]
86,02	1,8529	8,5029	11,1378	39,854	39,855 [a]
69,69	1,5094	7,0008	9,0584	40,009	40,013
85,42	1,8501	8,5366	11,0245	39,727	39,728
85,27	1,8468	8,4803	10,9522	39,536	39,537

[a] Опыты проводили в сосуде с $W=12{,}986 \pm 0{,}021$ Дж/Ом.

Для $CsIO_3$: в работе [5] в семи опытах, при $m=0{,}031 \div 0{,}036$; в настоящей работе в семи опытах, при $m=0{,}001 \div 0{,}002$ и в [13] эти величины соответственно равны: $37{,}787 \pm 0{,}256$; $39{,}763 \pm 0{,}060$ и 55,31 кДж/моль. В справочнике [12] данные по этим величинам отсутствуют.

В настоящей работе использовали образцы солей марки «х. ч.». Для более глубокой очистки иодатов использовали методику, описанную в работе [14]. В насыщенный водный раствор добавляли порциями этиловый спирт. Установлено, что примеси Fe(II), Cu(II), Co(II), Mn(II) и Mn(III) захватываются твердой фазой иодата и выпадают в осадок темного цвета [14]. Очищенный таким образом маточный раствор отфильтровывали, затем осаждали при 0° С. Осажденные кристаллы соли сушили сначала в вакуумном шкафу при комнатной температуре, а затем в кварцевом сосуде

при пониженном давлении и температуре до 100° С в течение 30 ч. Для калориметрических опытов соли растирали в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка. В качестве растворителя использовали воду с электропроводностью $6 \cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

Измерения энтальпий растворения проводили на калориметре с адиабатической оболочкой [15]. Основные характеристики установки следующие: термометрическая чувствительность измерительной схемы $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ К (1 Ом=0,017 К), точность поддержания адиабатических условий $(3-5) \cdot 10^{-5}$ К. Калориметрические сосуды заполняли 150 и 151±0,01 г воды, соли помещали в цилиндрические стеклянные ампулы с легко разрушаемыми донышками.

Тепловое значение калориметрической системы для начального состояния определяли электрическим способом, количество энергии измеряли с помощью потенциометрической схемы, время пропускания тока через нагреватель устанавливали электронно-счетным частотомером Ф 5137 с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ с. В работе использовали два идентичных калориметрических сосуда, незначительно различающихся по массе. Средние величины тепловых значений определенных при подъеме температур 0,03–0,05 К, найдены равными 12,802±0,023 и 12,986±0,021 Дж/Ом. Погрешность измерений здесь и далее выражена в виде стандартного отклонения среднего значения. Надежность работы установки проверена измерением энтальпии растворения KCl в воде. Полученная величина (17,347±0,044 кДж/моль, m=0,01) согласуется с надежными литературными данными для указанной концентрации (17,364±0,021 кДж/моль) [13].

Измерения энтальпий растворения иодатов натрия, калия, рубидия и цезия в воде проводили при 298,15 К и концентрациях m=0,0012÷0,0034 (табл. 3). Так как подъемы температур в опытах составляли 0,01–0,02 К, то при расчете результатов вводились поправки на теплоту разбивания стеклянной ампулы и теплоту испарения воды в свободный объем ампулы. Суммарная величина этих поправок определялась в специальных опытах и найдена равной 0,096±0,021 Дж. Для приведения измеренных значений энтальпий растворения к одинаковой концентрации m=0,002, а также к состоянию бесконечно разбавленного раствора вводились поправки на энтальпии разбавления. Для этого использовали данные по величинам энтальпий разбавления из работы [12], причем для иодатов рубидия и цезия использовались величины энтальпий разбавления по $RbNO_3$ и $CsNO_3$ соответственно. Эти величины находились в пределах −1; −75 Дж/моль. В табл. 3 приняты следующие обозначения: q – масса соли, m – концентрация (моль соли/1000 г растворителя), ΔR – подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, Q – количество теплоты, выделяющееся в опыте за счет растворения соли.

Средние значения $\Delta H_р$ при m=0,002 для $NaIO_3$, KIO_3, $RbIO_3$, $CsIO_3$ равны соответственно 20,120±0,027; 27,672±0,046; 35,869±0,031; 39,763±0,060 кДж/моль.

По полученным величинам энтальпий растворения иодатов Na, K, Rb и Cs в воде при m=0,002 были рассчитаны энтальпии растворения этих солей при бесконечном разбавлении растворов. Энтальпии разбавления растворов от m=0,002 до состояния бесконечного разбавления были использованы из работы [12]. Для $NaIO_3$, KNO_3, $RbNO_3$ и $CsIO_3$ эта величина была принята равной −61, −62, −61 (по $RbNO_3$) и −51 (по $CsNO_3$) Дж/моль соответственно.

Величины энтальпий растворения при бесконечном разбавлении $\Delta H_{р\infty}$ найдены равными для $NaIO_3$, KIO_3, $RbIO_3$ и $CsIO_3$ 20,059±0,030; 27,608±0,047; 35,806±0,041; 39,706±0,060 кДж/моль соответственно.

Список литературы

1. *Костюк Б. Г., Макаренко И. В., Монаенкова А. С., Кидяров Б. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1665.
2. *Spenser J. G., Hepler L. G.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 499.
3. *Murgulesku G., Tomus E.* // Ann. Univ., C. J. Parchon ser. stiint. natur. 1960. V. 9. № 26. P. 213.
4. *Шидловский А. А., Валкина К. В.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 294.
5. *Bousquet J., Perachon G., Remy J.-C.* // Bull. Soc. Chim. France. 1967. № 1. P. 240.
6. *Berthelot M.* // Sur la Force des Matieres Explosives d'apres la Thermochemie/Troisieme ed. Tome 1, 11. Paris: Gauthier Villars, 1883.
7. *Berthelot M.* // Ann. Chim. Phys. 1878. V. 13. Ser. 5. P. 5.
8. *Stackelberg E.* // Z. phys. Chem. 1898. B. 26. S. 533.
9. *Масальская Л. П., Ахумов Е. И., Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 2585.
10. *Thomsen J.* // J. Bath. Leipzig: Verlag. 1882–1886.

11. *Vanderzee C. E., Waugh D. H., Haas N. C., Clyde D.* // J. chem. Thermodynamics. 1980. V. 12. P. 737.
12. *Parker V. B.* // Thermal Properties of Agueous Uni-univalent Electrolytes. 1965. NSRDS-MBS2. Washington.
13. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 10.
14. *Горштейн Г. И., Васильева Л. В., Авдонина Л. М. и др.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 1. С. 142.
15. *Костюк Б. Г., Воробьев А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 9. С. 2445.

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

Поступила в редакцию
17.IX.1990

УДК 541.11+541.8

© 1991 г.

Костюк Б. Г.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОДАТ-ИОНА И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 298,15 К

На основе прецизионных измерений энтальпий растворения иодатов щелочных металлов в воде при 298,15 К рассчитаны величины стандартных энтальпий образования этих солей в кристаллическом состоянии (для β-$LiIO_3$ – впервые, для $CsIO_3$ – величина уточнена).

Выполненные нами ранее [1, 2] высокоточные измерения энтальпий растворения иодатов щелочных металлов и найденные стандартные энтальпии растворения указанных электролитов в воде позволяют уточнить значение стандартной энтальпии образования иодат-иона, а также определить величины стандартных энтальпий образования кристаллических иодатов.

Ниже приведены использованные в наших расчетах величины энтальпий (±0,1 кДж/моль) образования ионов щелочных металлов (р-р, ст. с.) по данным [3].

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$-\Delta_f H°$ (298,15 К)	278,5	240,4	252,3	251,0	258,1

При определении стандартной энтальпии образования иодат-иона в качестве опорной взята энтальпия образования $NaIO_3$ (к) поскольку она является наиболее точной и надежной из величин стандартных энтальпий образования иодатов щелочных металлов. Проанализировав работы [4–7], по результатам которых в справочнике [3] дано значение стандартной энтальпии образования $NaIO_3$ (к), мы пришли к выводу, что погрешность этой величины (−494,7 кДж/моль) не превышает 1 кДж/моль.

В таблице представлены стандартные энтальпии растворения кристаллических

Стандартные энтальпии (кДж/моль) растворения и образования в растворе иодатов щелочных металлов при 298,15 К

Соль	$\Delta H°$	$-\Delta_f H° \pm 1,0$
$LiIO_3(\alpha)$	3,804±0,014	512,7
$LiIO_3(\beta)$	1,912±0,013	512,7
$NaIO_3$	20,059±0,030	474,6
KIO_3	27,608±0,047	486,5
$RbIO_3$	35,806±0,041	485,2
$CsIO_3$	39,706±0,060	492,3

иодатов щелочных металлов, измеренные в работах [1, 2], и рассчитанные на их основе величины стандартных энтальпий образования этих соединений в растворе. Последние найдены с использованием рассчитанного нами значения стандартной энтальпии образования иодат-иона:

$\Delta_f H°(IO_3^-$ р-р, ст. с. 298,15 К) $= \Delta_f H°$ ($NaIO_3$ р-р, ст. с. 298,15 К) $- \Delta_f H°$ (Na^+ р-р, ст. с. 298,15 К) $= (-474{,}6 \pm 1{,}0) - (-240{,}4 \pm 0{,}1) = -234{,}2 \pm 1{,}0$ кДж/моль.

Наконец, ниже представлены рассчитанные величины стандартных энтальпий образования иодатов лития, калия, рубидия и цезия при 298,15 К:

Соль	α-$LiIO_3$	β-$LiIO_3$	KIO_3	$RbIO_3$	$CsIO_3$
$-\Delta_f H°$ ±1,0 кДж/моль	516,5	514,6	514,1	521,0	532,0

Список литературы

1. *Костюк Б. Г., Макаренко И. В., Монаенкова А. С., Кидяров Б. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1665.
2. *Костюк Б. Г.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1427.
3. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1982. Вып. 10.
4. *Murgulesku J. G., Tomus E.* // Ann. Univ. C. J. Parchon. ser. stiint. natur. 1960. V. 9. № 26. P. 213.
5. *Шидловский А. А., Валкина К. В.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 294.
6. *Bousquet J., Perachon G., Remy J.-C.* // Bull. Soc. Chim. France. 1967. № 1. С. 240.
7. *Кумок В. Н., Карабин Л. А.* Черкассы, 1979. Деп. в ОНИИТеХИМ. 11.06.79, № 2920–79.

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

Поступила в редакцию
14.XI.1990

УДК 535.338.41

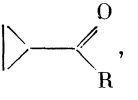
© 1991 г.

Годунов И. А., Бадави М., Кузнецова Т. С., Татевский В. М.

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛ ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Представлены результаты исследования вибронных спектров поглощения в ближней УФ-области молекул *цикло*-C_3H_5COR (R=H, CH_3, *цикло*-C_3H_5, F, Cl и Br). Для молекул с R=H, CH_3 и *цикло*-C_3H_5 найдены величины потенциальных барьеров *цис*→*транс*-переходов в основном и в возбужденных электронных состояниях. Обнаружено, что спектры молекул с R=F, Cl и Br не имеют различимой колебательной структуры, обсуждена возможная причина этого.

Исследование строения и конформационный анализ молекул циклопропанкарбоновых соединений вызывают большой интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения [1]. В частности, было найдено [1–4], что молекулы общей формулы



(I)

где R=H, F и Cl в газовой фазе существуют в виде смеси *цис*- и *транс*-конформеров (определяемых по взаимному положению атома кислорода и циклопропанового

кольца относительно оси внутреннего вращения), причем *цис*-конформеры имеют более низкую энергию. Молекулы I с R=CH_3 [5] и *цикло*-C_3H_5 (циклопропил) [6] в газовой фазе в измеримых количествах существуют только в виде *цис*- и *цис, цис*-конформеров соответственно. По экспериментальным данным для молекул I с R=H, F и Cl были определены величины потенциальных барьеров *цис→транс*-переходов [2–4], а для молекулы I с R=CH_3 [5] оценена нижняя граница потенциального барьера *цис→транс*-перехода (хотя использованное при этом значение приведенной вращательной постоянной F=1,56872 $см^{-1}$ нам представляется ошибочным).

Однако эти исследования проводились только для основного электронного состояния. Поэтому мы исследовали вибронные спектры поглощения в ближней УФ-области для молекул I с R=H, CH_3, *цикло*-C_3H_5, F, Cl и Br в газовой фазе. Подробно полученные результаты будут представлены в других работах, здесь они приведены в краткой обобщающей форме.

УФ-спектры поглощения были получены с помощью многоходовой оптической кюветы типа Уайта с длиной хода света до 80 м на спектрографе ДФС-452 с дисперсией ~3 Å/мм.

Циклопропанкарбальдегид (Ц). УФ-спектр поглощения паров Ц имеет развитую колебательную структуру, большое число интенсивных полос имеет четкие вращательные контуры. В спектре найдены системы синглет-синглетных (S_1←S_0) и синглет-триплетных (T_1←S_0) электронных переходов *транс*- и *цис*-конформеров (частоты 0_0^0-переходов, т. е. переходов между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний составляют: 30480,6 и 28601,4 $см^{-1}$ для S_1←S_0- и T_1←S_0-переходов *транс*-Ц, 30920,8 и предположительно 29179,6 $см^{-1}$ для S_1←S_0- и T_1←S_0-переходов *цис*-Ц). Анализ колебательной структуры этих электронных переходов позволил найти ряд фундаментальных колебательных частот конформеров Ц в S_0-, S_1- и T_1-состояниях, в частности положения торсионных уровней энергии *транс*-конформера. Кроме того, методом согласования рассчитанных и экспериментальных для S_1←S_0-систем вращательных контуров полос 0_0^0 переходов для обоих конформеров были оценены геометрические параметры в S_1-состоянии. По этим данным и величинам торсионных переходов *цис*-Ц [2] был уточнен по сравнению с [2] вид потенциальной функции внутреннего вращения молекулы Ц в S_0-состоянии и соответствующие функции определены в S_1- и T_1-состояниях. Найденные величины потенциальных барьеров *цис→транс*-переходов составляют 21,1; 57,9 и 56,0 кДж/моль для S_0-, S_1- и T_1-состояний соответственно.

цис-Метилциклопропилкетон (цис-М) и цис, цис-дициклопропилкетон (цис, цис-Д). По сравнению с вибронным спектром молекулы Ц спектры молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д значительно более просты и менее информативны (полосы 0_0^0-переходов находятся при 31 265 и ~31 947 $см^{-1}$ соответственно). Тем не менее сходство этих спектров, а также некоторые аналогии со спектрами и строением молекул Ц и некоторых других карбонильных соединений позволили объяснить особенности спектров *цис*-М и *цис, цис*-Д. В частности был сделан вывод о том, что в равновесной конфигурации этих молекул в S_1-состоянии атом кислорода, по-видимому, находится вне плоскости CC(O)C, сечение поверхности потенциальной энергии по координате инверсии (неплоского C=O-колебания) представляет собой две симметричные ямы, разделенные барьером, нулевой колебательный уровень расщеплен на две компоненты. Кроме того, были найдены значения торсионных частот молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д в S_1-состояниях и оценены нижние ($V_{мин}^{\neq}$) и верхние ($V_{макс}^{\neq}$) границы потенциальных барьеров *цис→транс*-переходов (в представлении потенциальной функции внутреннего вращения в виде $V(\varphi)=\frac{1}{2}V_2\ (1-\cos 2\varphi)$ или $V(\varphi)=\frac{1}{2}k\varphi^2$ соответственно) в S_0- и S_1-состояниях. Эти величины составляют для *цис*-М: 13,4 и 33,1 кДж/моль в S_0-состоянии, 55,9 и 137,9 кДж/моль в S_1-состоянии; для *цис, цис*-Д: 16,3 и 40,2 кДж/моль в S_0-состоянии, 52,8 и 130,3 кДж/моль в S_1-состоянии.

Следует отметить, что в S_0-состояниях средние значения между $V_{мин}^{\neq}$ и $V_{макс}^{\neq}$ молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д хорошо согласуются с величиной $V^{\neq}$=21,1 кДж/моль, найденной для молекулы Ц и величиной $V^{\neq}$=23,0, рассчитанной квантово-механическим методом для *цис*-М [7]. Что касается S_1-состояний, то с величиной $V^{\neq}$ молекулы Ц хорошо согласуются значения $V_{мин}^{\neq}$ молекул *цис*-М и *цис-, цис*-Д, а значения $V_{макс}^{\neq}$ совершенно не согласуются. По-видимому, в S_1-состояниях потенциальные функции внутреннего вращения молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д в достаточно хорошем приближении могут быть описаны простой «синусоидальной» функцией, что возможно лишь в том случае, если разности энергии конформеров молекул М и Д в этих состояниях значительно меньше, чем в состояниях S_0.

Галогенангидриды циклопропанкарбоновой кислоты (Г). Полученные нами УФ-спектры в области S_1←S_0-переходов молекул Г для R=F, Cl и Br не имеют раз-

личимой колебательной структуры (в спектрах низкого разрешения, полученных на спектрофотометре СФ-8, величины $\lambda_{макс}$ составляют 211, 240 и 257 нм соответственно). Возможной причиной этого может быть большая плотность колебательных уровней в S_1-состояниях молекул Г по сравнению с молекулой Ц, в результате чего вибронные полосы в спектрах перекрываются. Такое объяснение было предложено в работе [8] для обнаруженного резкого уменьшения спектральной области с четкой колебательной структурой полос $S_1 \leftarrow S_0$-переходов в спектрах возбуждения флуоресценции в ряду молекул глиоксаля, метилглиоксаля, диацетила и 2,3-пентадиона (хотя для дикарбонильных соединений этот эффект может быть связан также с предиссоциацией [9, 10]).

Следует отметить также результаты, полученные нами при исследовании полос поглощения $S_1 \leftarrow S_0$-переходов для молекул CH_3COR (R=H, F, Cl), C_2H_5COR (R=H, Cl) и C_3H_7COR (R=H, Cl) (некоторые из этих результатов будут подробно представлены в других работах). Спектры молекул альдегидов (R=H) имеют четкую колебательную структуру, хотя четкость колебательной структуры значительно уменьшается в ряду молекул с $R=CH_3$, C_2H_5 и C_3H_7. Спектры молекул CH_3COF и CH_3COCl имеют четкую колебательную структуру, в спектре C_2H_5COCl наблюдается небольшое число слабых полос колебательной структуры, а в спектре C_3H_7COCl различимой колебательной структуры не наблюдается. Эти результаты также могут быть объяснены увеличением плотности колебательных уровней в S_1-состояниях молекул с увеличением числа колебательных степеней свободы или с введением в молекулу тяжелого заместителя. Однако с этой точки зрения трудно объяснить, почему наблюдается колебательная структура в спектрах $S_1 \leftarrow S_0$-переходов молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д. Кроме того, известно, что в соответствующих спектрах ($S_1 \leftarrow S_0$) галогенангидридов акриловой [11, 12], бензойной [13, 14] и щавелевой [9, 10, 15] кислот колебательная структура также наблюдается. Поэтому вопрос о причинах отсутствия различимой колебательной структуры в полосах $S_1 \leftarrow S_0$-переходов молекул Г нуждается в дальнейшем исследовании.

Список литературы

1. *Wurrey Ch. J., De Witt J. E., Kalasinsky V. F.* Vibrational Spectra and Structure/Ed. by J. R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 12. Ch. 4.
2. *Durig J. R., Little T. S.* // Croat. Chem. Acta. 1988. V. 61. № 3. P. 529.
3. *Durig J. R., Bist H. D., Little T. S.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 4884.
4. *Durig J. R., Bist H. D., Saari S. V. et al.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 99. № 3–4. P. 217.
5. *Durig J. R., Bist H. D., Little T. S.* // Ibid. 1984. V. 116. № 3–4. P. 345.
6. *Nease A. B., Wurrey C. J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 16. P. 2135.
7. *Pelissier M., Serafini A., Devanneaux J., Labarre J.-F.* // Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 3271.
8. *Gurnick M., Chaiken J., Benson Th., McDonald J. D.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 1. P. 99.
9. *Balfour W. J., King G. W.* // J. Mol. Spectr. 1968. V. 26. № 3. P. 384.
10. *Balfour W. J., King G. W.* // Ibid. 1968. V. 28. № 4. P. 497.
11. *Глебова Л. А., Марголин Л. Н., Тюлин В. И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 170.
12. *Пенгин Ю. А., Тюлин В. И.* // Там же. 1977. Т. 18. № 5. С. 580.
13. *Verma V. N., Nair K. P. R., Srivastava M. P.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 1970. V. 8. № 12. P. 856.
14. *Balfour W. J.* // J. Mol. Spectr. 1980. V. 84. № 1. P. 60.
15. *Balfour W. J., King G. W.* // Ibid. 1968. V. 25. № 1. P. 130.

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

Поступила в редакцию
21.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 5

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу «ЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ, АДГЕЗИЯ И УДАЛЕНИЕ» (Particles on Surfaces. Detection, Adhesion and Removal. Part 2 / Ed. by K. L. Mittal, N. Y.; L.: Plenum Press, 1989, 328 p.)

Рецензируемое издание представляет собой труды Второго симпозиума по частицам на поверхностях, состоявшегося в США в 1988 г. Актуальность этой проблемы обусловлена большим числом современных технологий, в процессе реализации которых возникают системы частица – поверхность (создание изделий электронной техники, литографические процессы и т. д.).

Программа Симпозиума включала 43 доклада, в которых освещены различные аспекты поведения частиц на поверхностях. В рецензируемый сборник вошли 25 работ, доложенных на Симпозиуме. Книга состоит из четырех частей, отражающих основные направления работы Симпозиума: 1) взаимодействие частиц с подложкой, их нанесение и адгезия; 2) идентификация, анализ и свойства; 3) защита поверхности от загрязнения частицами; 4) удаление частиц. Проведен анализ факторов, влияющих на адгезию малых частиц к твердым подложкам, индуцированную адгезией деформацию частиц и подложек, удаление частиц субмикронных размеров со стен чистых комнат. Значительное внимание уделено защите поверхностей изделий (например, твердых магнитных дисков) от частиц, генерируемых в процессе их получения и эксплуатации, изучению свойств частиц на поверхностях методами ИК-спектроскопии, рамановской и оже-электронной спектроскопии, а также различным методам удаления частиц с поверхностей: ультразвуковая и гидродинамическая очистка, применение растворов фторуглеродных поверхностно-активных веществ и воды.

Сборник отличают высокий научный уровень, актуальность тематики, доступность изложения материала, возможность практического использования рекомендаций. Материалы Симпозиума, включенные в сборник, представляют интерес для специалистов, интересующихся взаимодействиями частиц с поверхностью твердого тела, которые сопровождают современные технологические процессы получения и эксплуатации изделий электроники.

В. В. Арсланов

Рецензия на книгу Потапова А. А. «ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА». Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1990. 254 с.

Диэлектрометрия относится к одному из важнейших современных неразрушающих методов анализа и контроля веществ и материалов. В рецензируемой монографии приведены теоретико-методологические аспекты измерения диэлектрических свойств веществ.

В первой главе (Основные положения диэлектрического метода) кратко рассмотрены физические принципы диэлектрических измерений, определяемых взаимодействием вещества с электромагнитным полем.

Во второй главе дано сжатое изложение вопросов природы вещества на основе квантовой механики применительно к различным средам (газы и растворы, ионные, молекулярные кристаллы, вещества с ковалентной связью). Конкретизирована электродинамика взаимодействия поля с элементарными мультиполями, которыми обладают любые атомно-молекулярные системы. Описаны механизмы поляризации диэлектрика (деформационный и ориентационный) и внутренних полей (Клаузиуса–Моссотти, Онсагера, Кирквуда и др.).

Глава 3 посвящена описанию принципов измерения диэлектрической проницаемости в различных частотных диапазонах и конкретным методам. Особое внимание уделено резонаторным методам, являющимся наиболее точными и современными; рассмотрены пути достижения исключительно высоких точности и чувствительности диэлектрических измерений, основывающиеся в значительной степени на оригинальных работах автора.

В главе 4 приведены классификация диэлектрических констант, связи диэлектрических свойств с внутренними параметрами состояния вещества, с термодинамикой; рассмотрены возможности определения качества среды, давления и температуры посредством диэлектрических измерений.

В главе 5 обсужден вопрос о количественном анализе на основе диэлектрометрии – проблема весьма актуальная, но недостаточно освещенная в литературе.

Диэлектрометрическому методу исследования структуры вещества посвящена заключительная шестая глава. В ней проанализированы вопросы измерения дипольных моментов, определения деформационной поляризации, времен диэлектрической релаксации и некоторые смежные вопросы.

К сожалению, автор слишком бегло рассматривает столь важный современный метод автоматической регистрации комплексной диэлектрической проницаемости как «метод временной спектроскопии», а флуктуационные и некоторые другие методики вообще не упоминаются.

Оригинальность подхода и стиля изложения, достаточно высокий теоретический уровень и широкое использование современного материала, включая собственные разработки автора,– таковы достоинства книги. Она существенно дополняет довольно скудный выбор книг по диэлектрикам, изданных у нас в последние годы, и несомненно, будет полезна физикохимикам, специалистам в области высокомолекулярных соединений, биохимии и метрологии.

Ю. А. Любимов

СОДЕРЖАНИЕ

Полторак О. М., Чухрай Е. С., Веселова М. Н. О полифункциональности щелочных фосфатаз. I. Каталитическая функция 1153
Чухрай Е. С., Полторак О. М., Веселова М. Н. О полифункциональности щелочных фосфатаз. II. Рецепторная и транспортная функции 1169

Химическая термодинамика и термохимия

Лынин С. А., Москвин П. П., Пшеничнов Е. В., Саенко И. В. Равновесия кристалл – расплав – газ в области образования шпинели системы цинк – марганец – железо – кислород. I. Анализ фазовых равновесий в исходных бинарных системах 1179
Лынин С. А., Москвин П. П., Пшеничнов Е. В., Саенко И. В. Равновесия кристалл – расплав – газ в области образования шпинели системы цинк – марганец – железо – кислород. II. Фазовые равновесия в ферритообразующих трехкомпонентных твердых растворах системы цинк – марганец – железо – кислород 1184
Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. III. Форма бинодалей и расположение нод 1190
Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. IV. Форма бинодали и спинодали в критической точке в случае однократного вырождения матрицы устойчивости 1197

Химическая кинетика и катализ

Ищенко О. В., Алексеева Н. В., Жданова К. П., Шмидт Ф. К. Механизм взаимодействия оксида углерода с Co-цеолитными катализаторами 1200
Денисова Т. Г., Денисов Е. Т. Термодинамические и кинетические характеристики прямой и обратной реакций *трет*-бутоксильного радикала с рядом углеводородов 1208
Саков Д. М., Липсон А. Г., Саунин Е. И., Кузнецов В. А., Громов В. В., Топоров Ю. П. Активные центры на поверхности сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 1214

Физическая химия растворов

Васильев В. П., Гаравин В. Ю., Ибрагим Б. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот 1221

Строение вещества и квантовая химия

Валькова Г. А., Королькова Н. В., Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Разношинский А. И., Южаков В. И., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н. Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний и процессы их дезактивации в ряду производных акридона и фенантридона 1227
Капинус Е. И., Холоденко Ю. В. Механизм влияния температуры на триплет-триплетный перенос возбуждения от Pd-тетрафенилпорфина к азулену в твердых растворах 1234
Куркчи Г. А., Йогансен А. В. Водородные связи диазолов. Спектроскопическое исследование 1240

Физическая химия поверхностных явлений

Филиппов Л. К., Филиппова И. В. О теоретических моделях динамики неизотермической адсорбции смесей 1249
Дворецков Г. А., Кузнецова Е. Н., Оглоблина М. О., Фролов Ю. Г. Адсорбция воды и спиртов на цеолитоподобном фосфате алюминия 1257

Ашкинази Л. А., Дедков А. Ф. Метод дискретного моделирования процессов на поверхности и его применение к оксидному катоду 1265
Ступин Д. Ю., Стративная О. С. Сорбция SO_2 клатратными гидратами фталатов тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония 1271
Ступин Д. Ю., Стративная О. С. Сорбция SO_2 клатратными гидратами бромида и ацетата тетрабутиламмония 1276
Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Рахманова Т. А., Симанович Е. А. Определение удельной поверхности порошков γ-Fe_2O_3 из изотерм адсорбции простых газов 1282

Физическая химия процессов разделения. Хроматография

Гусева Л. И., Пастушенко В. Г., Никитин Ю. С., Криволапов С. С. Влияние полярных добавок в элюент на удерживание ароматических поликарбоновых кислот 1288
Джумаев А. Р., Березкин В. Г. Влияние адсорбционных явлений в капиллярной хроматографии на определение теплот растворения летучих соединений в карбоваксе 20М 1296

Биофизическая химия

Станиславский О. Б., Давыдова О. В., Кузнецов И. А. Электропроводность тРНК: сопоставление с теорией Манинга 1300

Прочие вопросы физической химии

Абдулагатов И. М., Расулов С. М., Абдурахманов И. М. Динамические свойства *н*-пентана вблизи критической точки жидкость – газ 1306
Николов О. Т., Жилякова Т. А. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков с большими потерями 1312
Поляков В. Б. Квантово-статистическое рассмотрение метода изотопических чисел связей 1317
Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Еременко О. Я., Цариченко С. Г., Навценя В. Ю., Ильин А. Б. Концентрационные пределы распространения пламени в парогазовых смесях на основе галогенуглеводородов 1327
Логинов А. Ю., Вишнецкая М. В., Воскобойников Т. В., Косолапова А. П., Иконников И. А. Формирование различных состояний железа в ферриси-ликатах. I. Изучение Na-форм пентасилов методом ЭПР 1332
Березин М. В., Зацепина Г. Н., Киселев В. Ф., Салецкий А. М. Вода и лед как реверсивные информационные среды 1338
Агеев Е. П., Вершубский А. В., Смирнов В. С. Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Расчет динамики микропор 1345

Краткие сообщения

Благов А. В., Чернышев Д. В., Антина Е. В., Вьюгин А. И., Крестов Г. А. Термохимия растворения и специфической сольватации марганец(III) тетрафенилпорфина 1352
Миллер В. И., Демидов В. П., Булгаков Н. Н. Влияние фазового перехода металл – полупроводник на поверхностную энергию диоксида ванадия . . 1354
Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. I. Полярные производные пиридина 1356
Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Карамышева Л. А., Гейвандов Р. Х. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. II. Полярные производные циклопентана и циклогексана . . . 1359
Петренко А. Н. Анализ пространственной делокализации возбужденных электронных состояний карбонильной группы 1362
Дерябкин В. Н., Пушкин А. Н., Рассомакин В. В., Руденко А. П., Тапраева Ф. М., Трухан Э. М. Электрофизические свойства химически модифицированной алмазной поверхности 1364

Лось Г. П., Зиновьев О. И., Савицкий А. А., Скороходов И. И., Маргулис М. А. Кинетические исследования звукохимических реакций. Синтез пентаметилпентафенилциклопентасилана 1368
Пятернев С. В. О полиморфном превращении графитоподобного нитрида бора в кубический 1373
Суворов Б. А. О внешних вакантных орбиталях в положительных ионах двухатомных молекул 1375
Русаева О. А., Мастрюков В. С., Христенко Л. В., Пентин Ю. А. Строение молекулы диметилхлорметоксисилана по данным газовой электронографии 1377
Бегишев И. Р., Смирнов С. Ю. Воспламенение газовых смесей гексафторпропилена и кислорода при воздействии ультрафиолетового света 1381
Левкин А. В., Жилов В. И., Марокин О. В., Демин С. В. Изотопный эффект лития при экстракции LiCl изоамиловым спиртом 1384
Коротченкова М. В., Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М., Топоров Ю. П. Образование поверхностных π-комплексов при механическом воздействии на систему NaCl – поливинилхлорид 1385
Юхневич Г. В., Жогина В. В., Райхштат М. М. Природа водородной связи 1388
Дадашова Е. А., Ягодовская Т. В., Харланов А. Н., Лунин В. В. Удаление органических темплатов из цеолитов типа ZSM-5 в тлеющем разряде кислорода 1391
Атякшева Л. Ф., Курицына Г. В., Чухрай Е. С., Полторак О. М. Диссоциативная термоинактивация щелочной фосфатазы в различных условиях . . 1395
Бушелев С. Н., Рубайло В. Л. Квантово-химический анализ структуры циклогексенилпероксида и его комплекса с ванадием 1398
Клюев С. А., Шейнин В. Б., Березин Б. Д. О механизме восстановления щелочами тетрафенилпорфиринового комплекса марганца(III) в неводных растворителях 1401
Калиновский И. О., Богачев Ю. С., Лещева А. А., Погорелов В. В., Шапетько Н. Н., Гельбштейн А. И. Изучение механизма реакции окислительного карбонилирования бензола методами ИК- и ЯМР-^{13}С-спектроскопии . . . 1404
Ефанов А. Л., Ефанов Л. Н., Сатырева С. В. Влияние хлоридов щелочных металлов на спектры водных растворов *п*-нитроанилина 1406
Шарипова З. М., Касенов Б. К., Бухарицын В. О. Теплоемкость и термодинамические функции арсенатов натрия в интервале 223–700 К 1408
Мишустин А. И., Товмаш Н. Ф., Плахотник А. В. Стандартный химический потенциал катионов лития в 2-метилтетрагидрофуране 1411
Май И. И., Абуляисова Л. К., Джумакаев К. Х. Структура гидратированных активных центров анионита АВ-17-8 1413
Лотник С. В., Казаков В. П., Калинина В. М. Влияние режима кристаллизации переохлажденных водных растворов H_2SO_4 на состав образующейся твердой фазы 1416
Латышев В. В., Гурьянов В. Г., Аслиддинова М. Ю., Чоловян И. И., Миронова Г. И. Водородостимулированное проникновение примесей через мембраны из палладиевых сплавов 1419
Гребенников С. Ф., Брайнин Л. Б., Грачева Н. Н., Мурзинов А. В. Термодинамика и механизм сорбции водяного пара пленками на основе желатина 1422
Сафонов В. В. Механизм стабилизации окислительных систем и научный подбор стабилизаторов 1425
Костюк Б. Г. Энтальпии растворения иодатов натрия, калия, рубидия и цезия в воде при 298,15 К 1427
Костюк Б. Г. Энтальпии образования иодат-иона и кристаллических иодатов щелочных металлов при 298,15 К 1430
Годунов И. А., Бадави М., Кузнецова Т. С., Татевский В. М. Вибронные спектры поглощения и конформационный анализ молекул циклопропанкарбоновых соединений 1431

Рецензии

Арсланов В. В. Рецензия на книгу «Частицы на поверхностях. Идентификация, адгезия и удаление» 1434
Любимов Ю. А. Рецензия на книгу Потапова А. А. «Диэлектрический метод исследования вещества» 1434

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**

Телефон 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией Н. М. Беленкина

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 24.02.91 Подписано к печати 18.04.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 33,9 тыс. Уч.-изд. л. 26,3 Бум. л. 9,0
Тираж 1435 экз. Зак. 1130 Цена 4 р. 00 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

Редколлегия

«ЖУРНАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

предлагает публиковать на страницах журнала материалы Всесоюзных и Международных научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии. Статьи представляются оргкомитетами конференций с оплатой части расходов на издание из организационных взносов.